

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-512785

(43) 公表日 平成11年(1999)11月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 2 5 B 9/00

C 2 5 B 9/00

13/00

13/00

15/08

15/08

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 64 頁)

(21) 出願番号 特願平9-514315  
(86) (22) 出願日 平成8年(1996)9月25日  
(85) 翻訳文提出日 平成10年(1998)4月6日  
(86) 国際出願番号 PCT/US96/15375  
(87) 国際公開番号 WO97/13007  
(87) 国際公開日 平成9年(1997)4月10日  
(31) 優先権主張番号 08/539, 998  
(32) 優先日 1995年10月6日  
(33) 優先権主張国 米国 (US)  
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L U, MC, NL, PT, SE), CA, JP

(71) 出願人 セラマテック インコーポレイテッド  
アメリカ合衆国 84119 ユタ州 ソルト  
レイクシティ サウス ナインハンドレ  
ッド ウェスト 2425  
(72) 発明者 ジョシ、アショク ヴィ.  
アメリカ合衆国 84124 ユタ州 ソルト  
レイクシティ サウス サウザンド オ  
ークス ドライブ 4552  
(72) 発明者 ゴードン、ジョン エイチ.  
アメリカ合衆国 84108 ユタ州 ソルト  
レイクシティ イェール アベニュー  
2090  
(74) 代理人 弁理士 岡田 数彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素ガス発生器を用いる貯蔵安定的である流体分与装置

(57) 【要約】

流体送達装置は、水分(水)がガス発生反応に関与するガス発生器(26)を有する。外部のガス室シェル(1)は、水の損失を防止または遅延するために用いられる。可撓性隔膜(3)は、装置の恒久的部品であってよく、ガス発生器と結合して用いてよい。そのような装置によって送達される流体は、代表的には、何らかの特定の効用をその環境に有する液体である。分与される液体は、動物もしくはヒトの患者に対して有益または治療的な効果を有する製剤、または他の何らかの液体であってよく、あるいは殺虫剤、燻煙剤、芳香剤のような液体、または比較的高い蒸気圧を有するその他の液体であってよい。

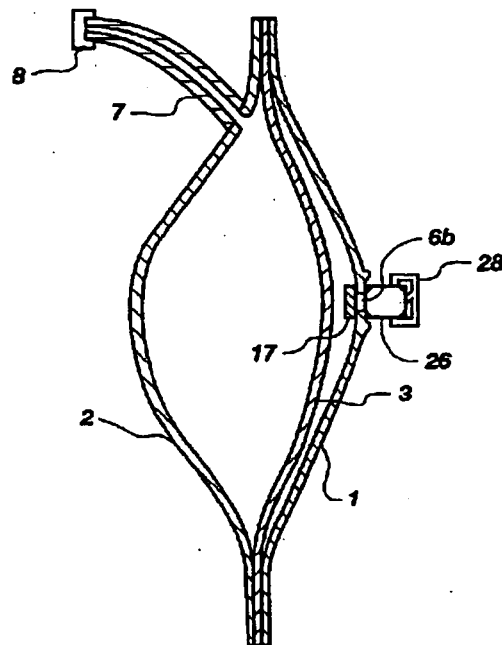


Fig. 3

## 【特許請求の範囲】

1. 分与しようとする液体を収容する液体室と、ある期間にわたって、ガスがガス室に進入するにつれて、液体室から出口を通じて流体が流出するように、実質的に一定の率で水素を生成するよう構成した、ガスの発生に参加する水分を含むガス発生器からガスが流入するガス室と該液体室との間に定置した柔軟な壁または可動ピストンと；

貯蔵の際に、該ガス発生装置から環境への水蒸気の実質的透過を防止する密封手段とを含む、貯蔵に安定的である流体送達装置。

2. ガス発生器が、少なくとも1層の疎水性ガス透過層および集電装置で構成されるガス放出陰極と、イオンのおよび電氣的の双方で絶縁性である絶縁手段によって該陰極から電氣的に隔離された、電氣的活性である金属陽極と、

該陽極および陰極とイオンのに連絡する水性電解質とを更に含む、電気化学的ガス発生電池であり；そして

電解質が、貯蔵の際に該電氣的活性である金属と接触しており；

該ガス発生電池が、貯蔵の際の透過または漏出に起因する水蒸気損失に耐え、電極の反応で消費され、発生したガスを湿らせ、かつ装置の寿命の間、イオンの伝導性に存続するのに十分な水分を電解質中に含有し；そして、

陽極と陰極とが、起動の時点で回路を完全にするための手段（スイッチ）；および

電気回路手段を起動する前の貯蔵の際に、故意にでなく生成された少量の水素が装置から実質的に透過して出るのを許すために存在する、水素透過性である水分障壁手段よりなる電気回路を通じて接続され、かつ

実質的な水蒸気の脱出を防止するのに十分な低い水蒸気透過を有する請求項1記載の装置。

3. 貯蔵の際のガス発生装置から環境への水蒸気の実質的透過を防止する、水素透過性である水分障壁が、ガス発生器陰極の集電装置とガス室との間に定置された中間的な水蒸気障壁である請求項2記載の装置。

4. 障壁破裂手段が、該水素透過性である中間的な水蒸気障壁を伴って、ガス発

生を起動した後に該障壁の破裂を許す結果、装置を起動した後は、ガス発生器からガス室へのガスの流れが、該障壁によって実質的に阻害されない請求項3記載の装置。

5. 該水素透過性水分障壁が、拡張可能であり、該ガス発生装置と該ガス室との間のガス吐出口と協調して、該障壁がガス発生によって拡張されたときに、該吐出口を露出させる請求項3記載の装置。

6. 該水素透過性水分障壁が、約  $0.76 \times 10^{-6} \sim 3.81 \times 10^{-6} \text{ cm}$  ( $0.3 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-6}$  インチ) の厚さの金属コーティングをそれに接着した重合体の膜の金属被覆薄膜である請求項3記載の装置。

7. 該水分障壁が、ポリクロロトリフルオロエチレン [PCTFE または Aclar (商標)]、ポリクロロトリフルオロエチレン-co-ポリエチレン [PCTFE / PE または Halar (商標)]、ポリ塩化ビニリデン [PVC または Saran (商標)]、高密度ポリエチレン (HDPE)、配向ポリプロピレン (OPP)、ポリテトラフルオロエチレン [PTFE または Teflon (商標)]、PFA [Hostafion (商標)] およびポリテトラフルオロエチレン-co-ヘキサフルオロプロペン [Teflon FEP (商標)]、低密度ポリエチレン (LDPE)、線状低密度ポリエチレン (LLDPE) およびポリエステル [PET または Mylar (商標)] よりなる群から選ばれる重合体性材料、またはこれらの材料の一つまたはそれ以上ともう一つの材料との組合せである請求項3記載の装置。

8. 該水素透過性である水障壁が、該ガス室のシェルであって、該シェルの少なくとも一部が最小限度に水素透過性である請求項2記載の装置。

9. 水素に対して少なくとも最小限度に透過性である該ガス室シェルの一部が、 $0.76 \times 10^{-6} \sim 3.81 \times 10^{-6} \text{ cm}$  ( $0.3 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-6}$  インチ) の範囲内の厚さの金属コーティングを有する重合体の膜材料の金属被覆した

薄膜である請求項8記載の装置。

10. 該水素透過性である水障壁が、該ガス室のシェルであって、該シェルは、非常に低い水蒸気透過性を有する、水素ガスに対して少なくとも最小限度に透過性である材料で少なくとも部分的に構成される請求項2記載の装置。

11. ガス室シェルが、 $0.76 \times 10^{-6} \sim 5.08 \times 10^{-6} \text{ cm}$  ( $0.3 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6}$  インチ) の範囲内の厚さの金属コーティングを有する、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE)、Halar、ポリ塩化ビニリデン [PVC または Saran (商標)]、高密度ポリエチレン (HDPE)、配向ポリプロピレン (OPP)、低密度ポリエチレン (LDPE)、線状低密度ポリエチレン (LLDPE)、ポリエステル [Mylar (商標)]、Tedlar (商標)、PTFE、および FEP または金属被覆 PET、ナイロンその他の重合体薄膜よりなる群から選ばれる材料、またはこれらの材料の一つまたはそれ以上ともう一つの材料との組合せで少なくとも部分的に製造される請求項 10 記載の装置。

12. 直流電源が該回路内に存在する請求項 2 記載の装置。

13. 該直流電源が並列または直列の 1 個またはそれ以上の電池である請求項 12 記載の方法。

14. 該電氣的活性である金属陽極の材料が、亜鉛、アルミニウム、マグネシウム、鉄合金、およびそれらの混合物よりなる群から選ばれる、少なくとも有意量の金属を含有する請求項 2 記載の装置。

15. 該電解質が、非アルカリ性材料である請求項 2 記載の装置。

16. 該非アルカリ電解質が、亜鉛塩、アンモニウム塩、リチウム塩、マグネシ

ウム塩、アルミニウム塩、またはそれらの組合せを包含する混合物の群から選ばれる塩を実質的に含む請求項 15 記載の装置。

17. 該集電装置が、電極触媒で被覆されているか、またはそれと電氣的に連絡していて、該電極触媒が、白金、ルテニウムもしくはイリジウム、またはそれらの組合せを包含する請求項 16 記載の装置。

18. 該電極触媒が、黒鉛、炭素その他の導電性材料に担持される請求項 17 記載の装置。

19. 中間的障壁が、ガス発生器の陰極集電装置とガス室との間に定置され、該中間的障壁が、水素対酸素透過性の高い比率を有する結果、

該電気化学的ガス発生電池への酸素の透過は阻害されるが、該ガス室への水素の透過は、所定の率で生じることができ；そして

ガス発生を開始が、該電気化学的ガス発生器が該電気回路を完成することによって起動された実質的直後に始まる請求項2記載の装置。

20. 該中間的障壁が、パラジウム、鉄／チタン合金またはニッケルのコーティングを有する請求項19記載の装置。

21. 該水素発生電池が、該装置が起動される間に、水素が低い透過率で該ガス室から脱出するのを許す脱出手段を有し、該ガス室の該シェルが、低い水素透過性を有する材料で少なくとも部分的に構成される請求項2記載の装置。

22. 1種類またはそれ以上の腐食防止剤が包含され、該薬剤が、水素の尚早な発生を最小化する請求項2記載の装置。

23. 該薬剤が、薬剤が陽極の不純物の陰極性効果を軽減する合金化剤またはアマルガム化、薬剤が陽極表面を酸化もしくは不動態化するクロム酸塩、重クロム

酸塩、硫酸塩、酸化物または水酸化物、あるいは薬剤が陽極表面を保護層で被覆する有機薬剤の群から選ばれる請求項22記載の腐食防止剤。

24. ガス発生の構成要素が、実質的に水性である成分が一つの区画に貯蔵され、実質的に活性である金属が第二の区画に貯蔵される、貯蔵の際に該区画を隔離する低い透水性を有する分割装置を備えた、隣接する少なくとも二つの区画、および

該分割装置に付随して、起動の時点で、水性成分が該活性金属を有する該区画に流入するか、または部分的に流入するのを許すために、該分割装置を穿孔する活性化手段よりなる請求項1記載の装置。

25. ガス発生の構成要素としての水素発生電池を有する流体送達装置であって、

電池ハウジング（缶またはキャップ）の一部として構造的に組み込まれた連続する固体の電気的活性金属陽極（亜鉛等）と；

該電解質と接触する陰極と；

該陽極および陰極の少なくとも一部と接触する適切な水性電解質と；

陰極と陽極とを互いに絶縁する、該電解質を通じて陽極と陰極とがイオンの連絡するように構成された電気的絶縁体と；

該陽極と陰極とを電氣的に接続する回路手段と；

生成されたガスが、該電池を出て、流体に力を働かせるためにガスを捕集する室に進入するのを許す排気手段とを含む装置。

26. 該陽極が亜鉛を含む請求項25記載の装置。

27. 該電解質がアルカリ性である請求項25記載の装置。

28. 該電解質が、アンモニウム、ハロゲン化物、亜鉛イオン、マグネシウムイオン、リチウムイオン、アルミニウムイオン、またはそれらの組合せよりなる群

からのものである請求項25記載の装置。

29. 該排気手段が、高いガス透過性および低い水蒸気透過性を有する膜と連絡している請求項25記載の装置。

30. 電気回路が起動の際に完成され、水素が陰極で放出され、速度が、回路の抵抗、または抵抗と印加電圧との組合せによって影響される請求項24記載の装置。

31. 電気回路が、成分が作用し合ったときに自己放電が始まり、速度が、用いられる腐食防止剤の形式および量によって制御される請求項24記載の装置。

32. 該電解質が、破裂するまで該電解質を電池の構成要素から隔離する破裂できる外包に封入される請求項25記載の装置。

33. 該陰極が、ルテニウム、イリジウム、白金、またはそれらの組合せを含有する請求項25記載の装置。

34. 移動性構成要素として水素発生電池を有する流体送達装置であって、

該電解質を囲うための導電性ハウジングと、

金属性陽極粒子を含有する水性電解質材料と、

陰極材料と、

該陽極粒子を陰極から物理的に分離するセパレータと、

該電池からのH<sub>2</sub>ガスの脱出を許す排気手段と、

該電解質と連絡し、低い水分透過性、および高い水素ガス透過性を有する蒸気障壁手段と

を含む流体送達装置。

35. 該陽極が、亜鉛、アルミニウム、マグネシウム、鉄または合金を含む請求

項34記載の装置。

36. 該電解質がアルカリ性である請求項34記載の装置。

37. 該電解質が、アンモニウム、ハロゲン化物、亜鉛イオン、マグネシウムイオン、リチウムイオン、アルミニウムイオン、またはそれらの組合せよりなる群からのものである請求項34記載の方法。

38. 該排気手段が、高いガス透過性、および低い水蒸気透過性を有する膜と連絡している請求項34記載の装置。

39. 該電解質が、破裂するまで該電解質を電池の構成要素から隔離する破裂できる外包に封入される請求項34記載の装置。

40. 該陰極が、ルテニウム、イリジウム、白金、またはそれらの合金を含有する請求項34記載の装置。

41. 該ガス発生電池が、外部の電池によって給電される請求項25記載の装置。

42. 該ガス発生電池が、外部の電池によって給電される請求項34記載の装置。

43. 電気活性材料が、電池のキャップに組み込まれ；

すべての導電性陰極構成要素が、相互に機械的に接続され；

電解質が、陽極および陰極の双方に直接接触し；

陽極と陰極との間に、イオンの伝導性である電氣的絶縁性であるセパレータを用いない

請求項2記載の装置。

44. 電池キャップが、全体的に電気活性陽極材料で製造される請求項43記載の装置。

45. 電池キャップが、内部が電気活性陽極材料で張り合わされるか、または被覆されている請求項43記載の装置。

46. 電気活性陽極材料が、統合の機械的結合手段によってキャップに取り付けられる請求項43記載の装置。



## 【発明の詳細な説明】

水素ガス発生器を用いる貯蔵安定的である流体分与装置

発明の背景発明の分野

本発明は、一般的には、推進の構成要素としてガス発生電池を用いる流体分与装置に関する。

当技術の状態

予測できる実質的に一定の率で流体を長期間にわたって分与する、特に液体の流体用の流体分与装置として、様々な装置が利用されている。

バティスタ (Battista) は、米国特許第3,115,280号明細書に、水を電極で電気化学的に分解することにより  $H_2$  および  $O_2$  のガスを発生させることによって、流体を分与するのに利用できる装置を開示した。柔軟な貯留槽に収容された流体は、発生したガスが、それを通じて分与流体が装置から出る出口以外の貯留槽が収容されている、隣接する室を加圧するにつれて、分与される。分解されて  $H_2$  および  $O_2$  のガスを形成する水性媒体が、分与液体の貯留槽を囲む。

リクター (Richter) は、米国特許第3,894,538号明細書に、流体を分与するための類似の装置を開示した。この場合、電気化学的に発生したガスは、別個の室 (ガス室) に進入するが、それは、可撓性隔膜壁を、液体を収容する貯留槽と共有する。ガスが発生するにつれて、液体が分与される。リクター (Richter) は、ガスを電気化学的に発生し得る、亜鉛、カドミウムまたはアルミニウムよりなる陽極を利用する電池の使用によるなどいくつかの手段を示唆している。

オーリツキー (Orlitzky) は、米国特許第4,023,648号明細書に、類似の装置を開示しているが、これは、電気化学的に水素ガスを発生するのに、電池内の亜鉛またはマグネシウムの陽極を用いて、「防ガス隔膜」によって流体室から分離し

たガス室を加圧する。Orlitzkyは、この装置は、「発生したガスのいかなるものも脱出することがほぼ不可能であるように」構成されたと主張する。

同様に、米国特許第5,242,565号明細書で、ウィンゼル (Winsel) は、アルカ

リ電解質中に亜鉛陽極を用いて流体を移転する、水素発生用化学電池を開示している。

ベー (Bae) らは、米国特許第5,354,264号明細書に、類似の装置を開示しているが、ここでは、水に浸漬したヒドロゲルから水を電気化学的に分解して、水素および酸素を形成して、流体室に共有される可撓性隔膜を有するガス室を加圧するか、または発生したガスが、プランジャまたはシリンダによって液体から分離された注射器の室に進入する。

上記に述べた装置は、特に膀胱型の流体送達貯留槽と組み合わせたときの、長い棚持ちを求めて設計されてはいない。その上、既存の技術は、実際の流体送達率は、ガスの発生率と、ガス室壁およびシールを通じての輸送率との双方の関数であるという事実を無視している。これは、遅い率の装置に特に当てはまる。

上記の流体分与装置はすべて、装置の回路を通過する電流に正比例する量のガスを発生するが、実際の流体送達率は、ガスの発生率に加えて、ガス室の壁およびシール越しに大気に出入りするガスの輸送率に影響する構成材料の関数であることが発見された。これらの流束は、水素が、生成される一次ガスであるときは、非常に重要である。代表的には、上記の装置のガス室の外殻は、 $<0.076\text{cm}$  ( $<0.030$ インチ)の肉厚であり、ガスおよび液体室間の可撓性隔膜は、 $<0.0127\text{cm}$  ( $<0.005$ インチ)の肉厚である。注射器の筒は、代表的には、 $<0.1524\text{cm}$  ( $<0.060$ インチ)の肉厚である。空気中には実質的に水素は皆無であるから、ガス室を出る水素の透過のための勾配は高い。加えて、そのような装置の材料として一般的に用いられるプラスチックについては、水素に対する透過係数は、空気に対するそれより高い。25℃での水素対空気の透過係数の比は、セロファンの2.1と

いう低さから、ポリプロピレンの93までの範囲にわたる。そのため、ガス室を出る水素の透過は、室に進入する空気の透過を常に上回る結果、室を出るガスの正味の流束が生じる。上記の形式の装置から分与される液体の全体の率は、ガスの発生率に加えて、構成に用いた材料、表面の面積、および材料の厚さの関数であることが発見された。透過の効果は、透過の効果が比例して高いために低い圧

送率が望ましいときに、最も明白である。

逆に、そのような装置の多くの使用者は、空気中の酸素の存在下では、スパークに触れたならば、ガスが発熱的に反応できるため、水素の存在を懸念している。そのため、装置の役立つ寿命が終わったときは、水素の脱出を迅速かつ無抵抗に許すことが望ましいことがある。

流体送達装置の最も重要な成功の基準の一つは、適切な棚持ちを有することであって；代表的には、2年より長い棚持ちが必要とされる。先行技術は、この問題点を取扱っていない。先行技術の装置の棚持ちは、三つの問題点のために短い。第一は、ガス室のシェル、または可撓性隔膜を通じての透過による、ガス発生電池からの水分の損失である。水素を発生する反応の大部分は、水の消費を伴うため、電池の乾燥は、代表的には、望ましい寿命より低い性能または短い寿命を招く、否定的な影響力を有する。

第二に、ガス発生器が金属を消費する形式であるならば、酸素が制御できずに電池に入れられる場合に、金属は、尚早に酸化し、装置を起動しようとするときに費されることになる。

第三に、ガス発生器が金属を消費する形式であるならば、水素は、ある程度尚早に生成される。この効果を顕著に弱めるために、腐食防止剤を用いてもよい；にも拘らず、活性金属が水溶液の存在下にある場合に、特に装置が、貯蔵の際に上昇した温度に接する場合に、多少の水素発生が生じることになる。この水素は、無抵抗に排出しなければならず、さもないと、装置は恒久的に加圧して、装置を

初めて起動したときに、液体の尚早な分与、装置の変形、または流体送達の望ましくない突発を招くことになる。したがって、本発明のもう一つの目的は、長い棚持ちへと導くような装置の材料および設計の選択のための指針を提供することである。

装置が、金属を電気化学的に消費して、水素を形成する形式のものであるとき、流体送達装置の使用者のもう一つの懸念は、装置を起動してしまったときの、圧送が生じる前の遅延である。それは、ガス発生電池と可撓性隔膜との間の頭隙

に拡散したいかなる酸素も、水素の発生が始まる前に消費されなければならないからである。この立ち上がりの遅延を最小化または回避する方法を開示することも、本発明の目的である。

装置が、金属を電気化学的に消費して、水素を形成する形式のものであるときの、流体送達装置の使用者のもう一つの懸念は、先行技術に代表的には、金属が水銀とアマルガム化して、貯蔵している間の腐食の量を減らすことである。水銀は、有毒であり、食物連鎖中に蓄積するため、装置の最終的廃棄は、環境問題を招く。本発明のもう一つの目的は、性能を犠牲にすることなしに、電気化学的活性金属のアマルガム化の必要性を回避する方法を開示することである。

ウィンゼル (Winsel) は、ドイツ国特許第3,602,214号明細書に、水溶液の存在下で金属から発生する水素ガスの化学的腐食の手法を開示している。この手法は、腐食性金属に第二の金属をメッキすることを要する。同様に、流体送達用の金属の化学的腐食からの水素の発生は、ドイツ国特許第2,139,771号明細書およびカナダ国特許第961,420号明細書に開示されている。サンコフ (Sancoff) は、米国特許第5,398,850号および第5,398,851号明細書に、流体を分与するのに用いられる貯蔵安定的な装置であって、炭酸塩または重炭酸塩を含有する材料を酸と組合せたときに、二酸化炭素によって駆動される装置を開示している。サンコフ (Sancoff) の装置は、反応する成分が貯蔵の際に反応するのを防止するための別個の区画と、活性化の時点で活性成分の結合を可能にする手段とを有する。炭酸塩およ

び重炭酸塩を利用するそのような装置は、圧力リリーフ弁の利用なしには、一定の率で送達しない傾向がある。本明細書に提示の装置は、圧力リリーフ弁を組み込むという付加された複雑性なしに、ほぼ一定の率の送達を提供することができる。

#### 概要

水素による流体送達の一般的概念は、新規ではないが、本発明は、化学的腐食によって、予測できる率で水素を発生する新規な手段に関し、長い棚持ち、流体送達に関して適切な水素の利用効率、およびその後の水素のガス室からの無抵抗

の流出の結果、分与過程が完了した短時間後でも、僅かな水素のみ残留するにすぎないことのような特徴を包含する。

ガス発生器、特に $H_2$ 発生器を用いる貯蔵安定的流体分与装置が、発明された。この形式の流体分与装置は、様々な目的、例えば流体医薬、ビタミン類、ホルモン類、ペットフード、肥料、芳香物質、殺虫剤、駆虫剤、芳香剤、機械潤滑剤などの分与に利用される。装置を消費者向け、工業的または医学的な用途に利用するか否かに拘らず、すべての場合に、棚持ちは重要である。代表的には、最低2年の棚持ちが期待される。この要件を満たすため、2年を越える棚持ちを有する可能性がある、水素発生装置のいくつかの新規な実施態様を開示する。

一実施態様は、本明細書中に参考として援用する従来の特許第3,894,538号；第4,023,648号；第5,354,264号；または第5,242,565号明細書に開示された形式のガス発生電池を包含する。金属の陽極と水素を放出する陰極とを備えた電池は、ガルバーニ電気によって作動してよい。すなわち、それらは、機能するための回路に電池を必要としない。しかし、直列または並列の1個またはそれ以上の電池のような、直流電源を回路内に組み込むことは好都合である。これは、同じ形式の電池がより高い率で水素を発生することを可能にするか、または特に平坦な放電曲線の電源を用いる場合に、時間に関して、より安定的な送達率を与える、より大きい抵抗を回路に用いることを可能にする。平坦な放電曲線を有する適切な

電池は、酸化銀／亜鉛、酸化水銀／亜鉛、および亜鉛／空気を包含する。本発明の一実施態様は、ガルバーニ電気で作動され得るガス発生器が、ガスを発生しない電池に助けられて性能のレベルを上昇させる、ガスを発生する実施態様である。

すべての場合に、ガス発生電池をガス室に取り付けたとき、水分がガス室を通じて雰囲気へと、ガス室の壁を通じて雰囲気へと直接にか、または可撓性隔膜を通じて流体室へと、かつ流体室の外壁を通じて透過する機会が存在する。逆に、非常に高い湿度では、ガス発生電池は、水分を吸収してもよい。極端な場合、ガス発生電池が十分な水分を吸収する結果、水素を放出する電極構造が、装置を起

動したときに、それが適切に機能しないか、または漏出する点にまで溢れるようになる可能性がある。

一般に、金属シェルのような、完全に不透性であるシェルを用いることは、装置が貯蔵状態にある間、金属陽極の腐食の結果として生成される多少の水素の可能性があるため、望ましくない。この水素が、脱出するための副次的な通路を保有しないならば、ガス室の圧力は、装置の起動前に上昇し、装置の破裂か、流体の尚早な圧送か、または装置を起動したときの流体送達のサージかのいずれかを招く。そのため、一般的には、多少の水素透過性を有する材料、または不透性金属シェルと小さい面積の水素透過性材料との組合せを用いるのが望ましい。しかし、ガス発生器の水性成分と環境との間に、非常に優れた水分障壁が必要とされる。さもないと、装置は、起動したならば、乾燥するか、または溢れるかして、機能するとしても、着実にはしない。

多少の水素透過性を有する水分障壁の点で最良の材料のいくつかは、 $0.76 \times 10^{-6} \sim 3.81 \times 10^{-6} \text{ cm}$  ( $0.3 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-6}$  インチ) の範囲の金属コーティングを有するPETまたはナイロンその他の重合体材料のような金属被覆薄膜であり、ポリクロロトリフルオロエチレン [PCTFE または Aclar (商標)] およびポリクロロトリフルオロエチレン-co-ポリエチレン [PCTFE/P E または Halar (商標)] も優れており、ポリ塩化ビニリデン [PVDC または Saran (商標)]、高密度ポリエチレン (HDPE)、配向ポリプロピレ

ン (OPP)、ポリテトラフルオロエチレン [PTFE または Teflon (商標)]、PFA [Hostafion (商標)] およびポリテトラフルオロエチレン-co-ヘキサフルオロプロペン [Teflon FEP (商標)] も良好である。低密度ポリエチレン (LDPE)、線状低密度ポリエチレン (LLDPE) およびポリエステル [PET または Mylar (商標)] も、水分透過を低下させるのに用いることができる。これらの材料はすべて、金属箔障壁よりも、前者が、いかなる尚早な水素発生

の脱出も許すと思われる多少の水素透過性を有するという点で利点を有する。これらの材料は、それら自体で用いられるか、積層品またはコーティングとして

の他の材料と組合せて用いられ、水分障壁用に考えられてよい。

水分障壁をどこに設置するかについては、代替策がある。ガス室のシェル自体は、非常に低い透水性の材料を選ぶならば、障壁としてよい。この方式の短所は、水分透過が生じ得る面積が、一般に大きいことである。あるいは、低い透水性であるが、多少とも水素透過性である材料で被覆されたポートを有する、不透性のシェルを用いてもよい。また、ガスを発生する電極または成分と、ガス室との間に中間的な水分障壁を用いてもよい。例えば、水分障壁は、ガス発生装置のガス出口に内部もしくは外部にか、またはガス発生電池のガス発生電極とガス出口との間に取り付けてよい。殆どの位置で、中間水分障壁は恒久的であると思われる、したがって、水分障壁に選ばれる材料は、妥当な圧力勾配下での操作の際に、水素が水分障壁を透過するのに十分な、水素透過性を要すると思われる。水分障壁がガス発生器のガス出口の外部にあるならば、貯蔵の際の実効面積は、ガス出口の面積であるが、水素流の圧力下での操作の際は、水分障壁がガス出口から外に屈曲するため、実効水分障壁は、より大きい直径である。水分障壁をガス発生装置の外部に置くとするならば、もう一つの可能性は、脱着できる接着剤を備えた良好な水分障壁を用いた、脱着できる水分障壁を有することであって、これは、貯蔵の際は優れた水分障壁を与えるが、発生した初期水素の圧力下では翻転して開き、あるいは、材料は、十分に弱いために、発生した初期水素からの初期の圧力強化の応力下で材料が破裂してもよい。この方式では、実効水分障壁面積は、非常に小さくすることができるため、優れた水分包有を生じるが、水分障壁が脱

着または破裂したならば、水素は、ガス室へと自由に流入し得る。

ガス発生電池を、亜鉛、アルミニウムまたはマグネシウムのような腐食できる陽極とともに用いるときは、上記の水分障壁は、酸素がガス発生電池に高率で浸透するのを妨げることによって、棚持ちも増大させる。パラジウムの薄いコーティングを有する重合体薄膜は、低い透水性と、非常に高い比率の水素対酸素透過性とを有することから、ガス発生電池での水分障壁材料として特に適する。

高い水素対酸素透過性の比率を有する材料の恒久的な水分障壁を用いることは

、明白ではないもう一つの利点を有する、すなわち、水分障壁を用いたならば、水素発生による圧送が、起動の比較的直後に始まる。代表的には、棚に貯蔵されている間に、ガス室のガス発生電池と可撓性隔膜との間の頭隙は、空気との平衡に達し、代表的には20.9%の酸素を含有する。ガス発生装置が、亜鉛、アルミニウムまたはマグネシウムのように、金属が酸化する形式のものであり、ガス発生電池と室との間に水分障壁が皆無であるならば、頭隙内の酸素は、認識できる水素が形成される前に、ガス発生電池によって消費されることになる。しかし、水分障壁が、ガス発生電池とガス室との間に高い水素対酸素透過性の比率を有して存在するならば、ガス発生電池への酸素の移動は妨げられ、起動の後、さなければ水分障壁なしに生じるより早期に水素発生が始まる。この効果を、下記の図14に示す。この効果を最大化するには、水分障壁をパラジウム、鉄／チタン合金、ニッケルなどの薄層で金属被覆するならば、水素対酸素の透過性の比は、極めて高くなり、ガス発生装置の外部の酸素の存在による圧送の開始の遅延は、実質的に皆無となる。特にパラジウムの薄層は、水素に対してはほぼ透明であるが、酸素および水分の輸送を劇的に低下させることになる。そのような薄層は、高い水素透過性を有するOPPのような重合体薄膜に適用してよい。パラジウムは、例えば気相メッキまたはスパッタリングによって塗装して、数オングストロームの層の厚さを達成してよい。

本発明のもう一つの特徴は、起動の際の圧送の遅延の最小化に関し、ある種の

水素発生電池は、陰極での酸素の利用に極端に無効果であり、酸素の存在下でさえ、水素の放出を始めることの発見である。そのような場合は、特に電解質が塩化アンモニウムを包含する場合の、非アルカリ電池を用いる場合である。例えば、亜鉛／空気電池のように構成されるが、ニッケルもしくはルテニウムメッキしたニッケル、またはルテニウムメッキしたニッケルメッキした鋼メッシュの電極と、亜鉛陽極と、実質的に塩化アンモニウム、塩化亜鉛および水よりなる電解質とを有する化学電池は、代表的な亜鉛／空気電池の場合のような1.4Vではなく、ほぼ500mVの開路電位を有するにすぎない。そうして、電流が電池を通過するように、負荷を電池を通してかけたとき、水素は、前者の電池からは直ちに



放出を始めるが、後者の電池からは、実質的にすべての酸素が陰極から不在になるまで、水素は全く放出されない。

長い棚貯蔵寿命の維持の終末を延長するため、もう一つの構成は、最終的なガス発生器の液体および固体の構成要素を別個の区画に貯蔵するようにして、装置を設計することを含む。そうして、隔離された成分を、起動の時点で組合せる。この方式は、電気化学的および化学的な形式のガス発生器の双方に用いることができる。米国特許第3,894,538号；第4,023,648号；第5,354,264号；または第5,242,565号明細書などに記載されたような電気化学的形式のガス発生器に対しては、固体の活性材料は、それらの正常な位置に収容するが、水、または電解質のような液体の構成要素はいずれも、貫通できる部材を備えた水密性の小袋または区画に貯蔵する。

小袋は、低腐食金属、PETの金属被覆薄膜、 $0.76 \times 10^{-6} \sim 3.81 \times 10^{-6} \text{ cm}$  ( $0.3 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-6}$  インチ) の範囲の金属コーティングを有するナイロンその他の金属被覆重合体材料のような透水性が低い、または全くない材料で製造することができ、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE または Aclar (商標)) およびポリクロロトリフルオロエチレン-co-ポリエチレン (PCTFE/P E または Halar (商標)) も優れており、ポリ塩化ビニリデン (PVDC または サラン (商標))、高密度ポリエチレン (HDPE)、配

向ポリプロピレン (OPP)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE または テフロン (商標))、PFA (Hostafion (商標)) およびポリテトラフルオロエチレン-co-ヘキサフルオロプロペン (テフロン FEP (商標)) も良好である。低密度ポリエチレン (LDPE)、線状低密度ポリエチレン (LLDPE) およびポリエステル (PET または Mylar (商標)) も、あるいは、上記材料と、積層品またはコーティングとしての他の材料との組合せも用いることができる。水分がガス発生器の活性金属陽極に達するのを許さないならば、材料は、水分と水素との双方に完全に不透性であることができ、そのため、貯蔵の間、それ自体が成分と反応して尚早にガスを形成しない限りは、金属箔を用いることができる。

と思われる。起動の時点で、小袋または区画の壁を、液体成分が固体成分に流入して、電気化学的に活性である混合物を形成するよう、何らかの手段によって貫通する。この方針では、尚早な水素発生は、無視することができ、水分の損失は、防止される。加えて、装置を起動したならば、ガス充満が流体送達に寄与するときまでは、成分が分離されていることから、非常に低いガス発生率を必要としない限り、ガス充満防止剤を含ませる必要性が排除される。これは、貯蔵の際のガス充満を許容され得るレベルまで最小化するのにアマルガム化を必要とする、Winselのガス発生電池にまさる大きな利点である。

水素を発生する腐食混合物の液体および固体の構成要素を分離するために、類似の構造を用いてよい。ある種の活性金属は、酸またはアルカリの溶液と接触したとき、酸化し、水素を放出する。水素放出の率は、非常に再現可能であることができ、亜鉛、鉄、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、カルシウム、マンガンの腐食性金属の形式、表面積、および反応速度を下げるために加えてよい薬剤の関数である。そのような薬剤は、ガス発生電池のガス充満を低下させるために、電池業界で一般的に用いられ、多数の特許の主題である。この薬剤は、三つの範疇、すなわち、活性金属中の不純物を、より陰極性でなく挙動させるのに役立つ合金形成剤、活性金属の表面を覆う不動態化酸化物層を形成するコーティング、または活性金属表面に引き付けられて、それが被覆かつ不活性化される有機阻害剤に分類され得る。アルカリ系に広く用いられる一薬剤は、腐食され得

る金属とアマルガム化する水銀、または還元されてアマルガム化を形成する塩化第二水銀もしくは塩化第一水銀である。用いられるその他の薬剤は、硫酸アルミニウムおよび硫酸カリウムアルミニウム（米国特許第5,034,291号明細書）、界面活性剤  $(X) - C_n F_{2n} - (Y) - (CH_2CH_2O)_m - (Z)$  [式中、Xは、 $-H$ または $-F$ であり、Yは、 $-C_2H_2-O-CH_2CH(OH)-CH_2O-$ であり、Zは、 $-CH_3$ 、 $-PO_3W_2$ または $-SO_3W$ であり、ここで、Wはアルカリ金属であり、nは4～14であり、mは20～100である]であり、亜鉛合金は、0.01～1重量%のインジウム、0.005～0.5%の鉛およびビス

マスのうち1種類またはそれ以上よりなり（米国特許第5,128,122号明細書）、アンチモン、ビスマス、カドミウム、ガリウム、インジウム、鉛、水銀、タリウムおよびスズの群からの酸化物であり（米国特許第5,232,798号明細書）、あるいは薬剤は、ビスマス、リチウム、カルシウムおよびアルミニウムよりなる群の少なくとも1元素であって、水銀、鉛、カドミウム、インジウムおよびタリウムを含まないが、水酸化もしくは酸化ガリウムを含み（米国特許第5,308,374号明細書）、インジウム、鉛、ガリウムもしくはビスマスの酸化物または水酸化物であり（米国特許第5,376,480号明細書）、メチルシリコネートを包含する、6個またはそれ以下の炭素原子を有する有機シリコネートであり（米国特許第4,617,242号明細書）、式： $[RO(EtO)_n]_x-PO-(OM)_y$  [式中、 $x+y=3$ 、 $M=H$ 、アンモニウム、アミノ、またはアルカリもしくはアルカリ土類金属、 $R=フェニル$ 、または6～28個の炭素原子を有するアルキルもしくはアルキルアリールである]で示される有機リン酸エステルで構成される、極性親和性を有する界面活性異極性材料であり（米国特許第4,840,644号明細書）、薬剤は、少なくとも1種類の陰イオン界面活性剤と、少なくとも1種類の非イオン界面活性剤とで構成されるが、ここで、陰イオン界面活性剤は、式 $R^1(CH_2-CH_2-OH)_n-X^1$  [式中、 $R^1$ は、アルキル、アリール、アルキルアリールおよびそれらの組合せよりなる群から選ばれ、 $X^1$ は、陰イオン性酸の基、陰イオン性酸の基の塩、および陰イオン性リン酸エステルの基よりなる群から選ばれ； $n$ は約3～40である]で表わされ、非イオン界面活性剤は、式 $R^2(CH_2-CH_2-O)_n-X^2$  [式中、 $R^2$ は、アルキル、アリール、アルキルアリール、フッ素化脂肪族の基およびそれらの組合せ

よりなる群から選ばれ； $X^2$ は、非イオン性の基であり、 $n$ は約3～250である]で表わされる（米国特許第5,401,590号明細書）。アルカリ電池系でのガス充満を軽減するのに電池業界に適したその他の薬剤を、ガス発生率を流体送達の利用に調整するために考慮してもよい。アルカリ電解質での陽極の腐食を軽減することに関連した該特許の開示は、本明細書中に参考として援用する。非アルカリ電解質については、ルクランシェ形式の電池でのガス充満を軽減するのに電池

業界が用いる薬剤を様々な程度に用いて、脱気されたガス発生率を達成してよい。効果的な薬剤の多くは、モアーハウス (Morehouse) らによって、「ドライセルエレクトライトにおける亜鉛の腐食の抑制剤の効果 (Effect of Inhibitors on the Corrosion of Zinc in Dry-Cell Electrolytes), J. Res. Nat. Bur. Standards, Vol. 40, pp151-161(1948)に開示されている。これらの薬剤は、合金化剤、酸化剤、ならびにカルボニル基を有する化合物、複素環含窒素化合物、澱粉、小麦粉、グルテンおよび有機コロイド状化合物などの有機コーティングを包含する。Morehouseは、水素放出の阻害の際に効果的であるが、電気化学的性能に否定的影響力を有するために電池には適さない、いくつかの薬剤に言及しているが、そのような薬剤は、電気化学的性能は関係ないため、腐食形式のガス発生器には依然として適することを指摘しなければならない。非アルカリ電解質での陽極の腐食の軽減に関連する薬剤の開示は、本明細書中に参考として援用する。

酸性溶液によるガス発生に関しては、ポールバイックス (Porbaix) およびゾウボフ (Zoubov) が、「水溶液中における電気化学的平衡の概要 (Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions)」、Cebelcor, Brussels, 1974, p.119で、水素ガス発生と、1リットルあたり0.01モルの鉛、鉄または亜鉛を含有する $\text{pH} \approx 0$ の溶液に対する面積との関係を報告している。そのため、個々のガス発生率は、金属の粉末またはペレットの粒径を調整することによって、調整することができる。加えて、クロム酸または重クロム酸カリウムのような酸化剤を用いて、水素放出の率を下げてよい。生態学的立脚点からは、水銀と amalgam の利用を避け、他の薬剤を用いて率を制御することが好ましい。上記の方針と同様に、腐食し得る金属から隔離して、水密性の小袋または区画に液体を貯蔵する。小袋は、 $0.76 \times 10^{-6} \sim 3.81 \times 10^{-6} \text{ cm}$  ( $0.3 \times 10^{-6}$

$\sim 1.5 \times 10^{-6}$  インチ) の範囲の金属コーティングを有する非腐食性金属、PET または ナイロン その他の重合体材料のような透水性が低い、または全くない材料で製造されると思われ、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE または Aclar) およびポリクロロトリフルオロエチレン-co-ポリエチレン (PC

T F E / P E または Halar (商標) も優れており、ポリ塩化ビニリデン (P V D C または サラン)、高密度ポリエチレン (H D P E)、配向ポリプロピレン (O P P)、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E または テフロン)、P F A (Hostaflon (商標)) およびポリテトラフルオロエチレン-co-ヘキサフルオロプロペン (テフロン F E P (商標)) も良好である。低密度ポリエチレン (L D P E)、線状低密度ポリエチレン (L L D P E) およびポリエステル (P E T または Mylar (商標)) も、あるいは、上記材料と、積層品またはコーティングとしての他の材料との組合せも用いることができる。起動の時点で、小袋または区画の壁を、液体成分が固体成分に流入して、電気化学的に活性である混合物を生じるよう、何らかの手段によって貫通する。この構造では、尚早な水素発生は、無視することができ、水分の損失は、防止される。また、活性金属を有害な水銀でアマルガム化する必要性を回避する多くの代替策が存在する。

水素を電気化学的にか、または化学的に発生させるかに拘らず、かつ液体および固体成分を初めに分離するか、または予め混合するかに拘らず、装置から送達される実際の流体は、生成されたガスと、ガス室からのガスの正味の流束との双方の関数になることになる。一般に、薄膜または膜を横切る特定のガスの流束は、周知の方程式：

$$J_i = P_i \times (\Delta p_i) A / t$$

[式中、 $J_i$ は、薄膜または膜を横切る成分 I の流束であり、

$P_i$ は、関連する温度での成分 I に対する透過係数であり、

$\Delta p_i$ は、薄膜または膜を横切る成分 I の圧力差であり、

A は、薄膜の面積であり、そして

t は、薄膜の厚さである]

を用いて算出することができる。水素の透過係数は、代表的には、酸素の係数より

2 ~ 100 倍高く、窒素の係数より 7 ~ 400 倍高い。空気中の酸素および窒素の相対濃度に関しては、水素透過係数は、空気より 2 ~ 200 倍高い。そのため、ガス室シェルを透過するガスの正味の流束は、外向きである結果、発生する水素の体積に関して 100% 未満の、送達されるべき流体の圧送効率を生じる。

加えて、ガス室内へと透過する酸素の多くは、ガス発生電池によって金属酸化物を形成するのに消費されるが、それは、これが寄生反応であって、代表的には、亜鉛、アルミニウム、マグネシウムなどの電解質で、水素を形成するよう電解質との反応を選好して生じるからである。そのため、装置から分与しようとする特定の体積の液体に対して、ガス発生電池は、ガス室から外向きに透過する水素と、ガス室内へと透過して、最終的には活性ガス発生電池成分と反応する酸素とに反応するための過剰な容量を必要とすることになる。効率の観点からは、ガス室シェルの材料は、低い水素と高い酸素透過性とを保有しなければならない。材料の影響力は、意図される送達率が減少するのに応じて、大きくなる。ポリプロピレンは、重合体の最高の水素透過係数の一つを有する。ガス室シェルにポリプロピレンを選び、意図される送達率が100cc/日前後であるならば、95%の効率が、許容され得る可能性が非常に高いが、1cc/日では、肉厚が0.0381cm(0.015インチ)の10cm<sup>2</sup>のガス室シェルに対する効率は、<15%であるにすぎないと思われる。0.2cc/日という率には、効率は、<3%になると思われる。同じ条件下で、シェルをポリ塩化ビニリデン(PVDC)から構成するとすれば、効率は、同じ範囲の分与率には約95%に留まるとと思われる。PVDCに加えて、低い水素透過係数を有する材料は、 $0.76 \times 10^{-6} \sim 3.81 \times 10^{-6}$ cm( $0. \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-6}$ インチ)の範囲の金属コーティングを有するPETまたはナイロンその他の重合体材料のような金属被覆薄膜、エチルビニルアルコール(EVOH)、セロハン、ポリアクリロニトリル[PANまたはBarex(商標)]、ポリフッ化ビニル[PVFまたはTedlar(商標)]、ポリフッ化ビニリデン[PVDFまたはKynar(商標)]、ナイロンおよびPETを包含する。ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFEまたはAclar(商標))、ポリ塩化ビニル(PVC)およびHDPEも、低い水素透過性を有する。

アルミニウムの金属被覆コーティングを有する薄膜は、低い流体分与率であってさえ、高い効率を招くのに十分に低い水素透過性を有する。例えば、10cm<sup>2</sup>の面積、および0.0381cm(0.015インチ)の肉厚を有する金属被覆していないPETのような材料から構成したガス室は、1日あたり1ccの送達率では、比

較的高い効率 (>95%) を与えるが、この率が1日あたり0.04 ccにすぎないとすれば、<50%の効率を与える；しかし、最も僅かな金属被覆のコーティングである  $1.27 \times 10^{-6} \text{ cm}$  (0.0000005インチ) のアルミニウムは、低い方の率、または1日0.04 ccでさえ、>90%の効率を与える組合せを提供すると思われる。したがって、低い率に対しては、最良の障壁特性を有する材料を選ばなければならず、さもなければ、装置には、低い効率を補償するために、非常に大きい容量を与えなければならない。上記の材料は、互いにか、または他の材料と併用して、積層またはコーティングによって望みの特性を達成してよい。

一方、水素がその送達周期を完了した後に迅速かつ無抵抗に放散するよう、装置を設計するのが望ましいことから、材料、または材料の組合せは、水素透過はできるだけ高いが、許容され得る効率を有するように選んでよい。本発明のもう一つの実施態様を、下記に述べるが、ここでは、水素は直ちに放散される。

EVOHは、僅かの湿度、高い湿度、または水分の存在下で、優れた障壁特性を有するが、EVOHのガス透過係数は、1,000倍も上昇し、そのため、多くの用途に対して避けなければならない；しかし、分与しようとする液体が非水性であるならば、かつガス室および液体室のシェルが低い透水性を有するならば、EVOHは、ガス室を液体室から分離するための可撓性隔膜として充分役立つ。これは、その柔軟性と極めて低いガス透過性とのために、特に該当する。

もう一つの配慮は、ガス室内の水素の濃度である。水素を駆動ガスとして用いることに懸念を有し、装置が作動している間は、水素濃度を最小化することを好む使用者もいる。水素濃度を最小化することは、ガス室への窒素の透過を最大化することによって達成される。中間的な水分障壁を用いないならば、ガス室へと

透過するいかなる酸素も、ガス発生電池によって最高度に消費されるため、窒素が、装置が作動するにつれてガス室に顕著に蓄積する、水素以外の唯一のガスとなる。装置が作動する間に達成できる窒素濃度に対する上限は、空気中の窒素の濃度である（装置は空気中で作動すると仮定して）。酸素が装置によって消費されると仮定して、作動している間のガス室内の水素濃度に対する理論的最低限度は、20.9%である。最高の窒素透過係数を有する材料は、ポリブタジエン、

エチルセルロース、FEP、PTFE、PFA、LDPEおよびLLDPEを含む。

水素駆動ガスの即時放散を与える装置のもう一つの実施態様は、水素ガス発生器を用いるが、水素は、分与しようとする液体に直接流入し、液体の蒸気を気相に送り込むそれである。この実施態様は、分与しようとする液体が、分与温度で顕著な蒸気圧を有することを要する。水素は、液体中を流れ、液体で多少とも飽和され、次いで、ガスまたは蒸気に対して高度に透過性であるが、液体には実質的に不透性であるミクロ細孔に富む薄膜を貫流する。そのような材料は、焼結されないPTFEであってよい。この装置を適正に設計するには、液体室を、ガスが液体を通過してから室の出口へと通過しなければならないように、設計しなければならない。この形式の実施態様は、空気中に分散しようとする殺虫剤または香料のような流体を分与するのに適する。この実施態様の、生成されるガスに関する最高分与効率は、液体蒸気圧対環境の気圧の比である。

オーリツキ (Orlitzky) が米国特許第4,023,648号明細書に開示したガス発生器は、ほぼ中性のpHであるルクランシェ形式の電解質から、水素を電気化学的に発生する。Orlitzkyのガス発生電池では、電解質は、陰極材料、特に炭素とともに実質的に含有され、活性陽極材料は、実質的に、セパレータで電解質と接触するにすぎない。ウィンゼル (Winsel) が米国特許第5,242,565号明細書に開示したガス発生器は、水素を電気化学的に発生する点で類似するが；実質的に陽極材料とともに貯蔵される、アルカリ電解質を用い、水素を放出する陰極は、実質的に、セパレータで電解質と接触するにすぎない。

ウィンゼル (Winsel) の開示のガス発生電池の短所は、作業所で、そして最終的には廃棄の際に危険であるアルカリ電解質である。また、Winselにおけるアルカリ電解質は、貯蔵中は、二酸化炭素を徐々に吸収することがあるが、これは、装置への炭酸塩の沈澱へと導くことがあり、装置を起動したときに、性能に否定的に影響し得る。また、アルカリ電解質の存在下での活性材料、例えば亜鉛は、上記のとおり、ガス充満阻害剤の不在下での貯蔵の際にガスを放出する可能性が比較的高い。しかし、Winselは、ガス発生電池の構成は、商業的な亜鉛／空気ボ



タン電池に非常に類似してよいことを例示している。Winselは、商業的な亜鉛／空気ボタン電池は、酸素ガスの不在下で負荷を通じてショートさせたとき、水素ガス発生器として利用できることを指摘している。この事実は、過去30年間、ボタン電池業界に周知であった。

本発明は、流体送達を目的として、長い棚持ちを有することを可能にする、商業的な亜鉛／空気電池に類似の電池への変更を含む。本発明は、製造の助けとなるが、非電解質を用いる、亜鉛／空気ボタン電池の一般的構成を利用するのが利点であることも開示する。そのような電解質は、陽極の活性材料と予め混合されていても、または装置を起動したときに、電解質混合物が陽極の活性材料と混合するようにして、小袋または区画に収容されて、別個に貯蔵されていてもよい。そのような電解質は、認識できる程には二酸化炭素を吸収せず、作業所での危険、または廃棄に関しての懸念とならない。また、ほぼ中性の電解質と活性金属陽極との組合せからの貯蔵の際の望ましくないガス充満は、廃棄の際の懸念となり得る水銀その他の重金属合金化剤とのアマルガム化に訴えることなしに、容易に防止することができる。

本発明のもう一つの実施態様は、活性金属陽極が電気化学的ガス発生電池のキャップに組み込まれたそれである。この実施態様は、ボタン電池業界に用いられる構成とは全く逆に、製造の助けとなり、水素ガス発生電池への先行技術の取り組み方にまさる利点を提供する。この利点は、セパレータを省いた実施態様で特に観察される。電池業界の通常の実施であるとおり、かつWinselの米国特許第5,

242,565号明細書の図に示されたとおり、電気化学的伝導性である陰極の集電装置と電気化学的伝導性である陽極のペーストとの間には、セパレータが必要とされる。しかし、陽極材料がキャップの一部であり、電解質に導電性材料を全く加えないときは、グロメットが、陽極を陰極から十分に隔離する。セパレータの排除は、装置の製造を簡素化し、材料の必要条件を緩和する。

本発明の利点と、実施態様が、特定の用途向けに設計される仕方とを、下記の図、およびより以上の説明を追うことで示すことにする。

#### 図面の簡単な説明

図1 a～cは、ボタン電池と同様に構成されているが、電気活性金属陽極がキャップに組み込まれ、イオン伝導性セパレータが構造に含まれていない、本発明のガス発生部分の実施態様の断面図である。

図2は、亜鉛／空気ボタン電池と同様に構成されているが、イオン伝導性セパレータが構造に含まれている、本発明のガス発生部分の実施態様の断面図である。

図3は、電気化学的ガス発生器がプラグタイプ流体容器に一体化されて電気化学的に制御される流体送達を形成している、本発明の実施態様の断面図である。

図4 a～fは、中間水分障壁をガス室および他のガス発生電池部品に対して配置することができる種々の場所を示す。

図5は、電気化学的流体送達装置が注射器タイプ流体容器を備えた、本発明の実施態様の略図である。

図6は、流体送達装置が、透過窓を有する金属プラグタイプ電池を備えた、本発明の実施態様の略図である。

図7は、電池を使用してガス発生電池を駆動してより高くより安定な流体送達速度を達成する、本発明の実施態様の略図である。

図8 aは、電気化学的ガス発生器が、作動の前に互いに隔絶された液体成分および固体成分を有する、本発明の実施態様の略図である。この図はまた、腐食タイプガス発生器である本発明の実施態様をいくつかの変更を加えて表す。

図8 bは、仕切りを破断することによって装置を活性化した後の図8 aに示す実施態様を表す図である。

図9は、乾電池と同様に構成されているが、減極剤（酸化または二酸化マンガ）およびセパレータが構造から除かれている、本発明のガス発生部分の断面図である。図示する実施態様では、多孔質の炭素または黒鉛ロッドが水素発生陰極および電池から流体収容タンクに通じる管に送られる水素の通路として働く。

図10 aおよび10 bは、図9に示すタイプのガス発生器を使用する流体送達実施態様の略図である。図10 bでは、ガス発生器が市販の電池に結合されて、より高い流体送達速度でのイネーブル動作を増大し、または、より安定な送達の

ために回路中により大きな抵抗器の使用を可能にする。

図11は、水素が液体を通じて直接流れ、液蒸気を気相に運ぶ、本発明の実施態様の略図である。

図12は、ガス室および液体室のシェルがBarex（登録商標）膜で構成された電気化学的タイプガス発生器、より具体的にはシール付き亜鉛／アルカリ性 $H_2$ 発生器を用いた場合の、分与された液体と時間とのプロットを示す。

図13は、 $H_2$ がZn粉末からガスとして発生する化学タイプガス発生器を用いた場合の、ガス発生と時間とのプロットを示す。

図14は、種々の速度での効率と水素透過係数とのプロットを示す。

図15は、水素濃度が10%まで放散するのに要する時間と二つの厚さのシェル構成材料とのプロットを示す。

図16は、水素および空気の相対濃度と水素濃度が10%に達するまでの相対時間とを示す。

図17aおよび17bは、それぞれ異なる面積および異なる速度での水素濃度と窒素透過係数の逆数とのプロットを示す。

図18は、電気化学的ガス発生装置とガス室との間の中間水分障壁を利用する利点を示すプロットである。このプロットは、中間水分障壁を用いる場合と用いない場合とで、異なる速度で作動する装置から分与される液量を示す。このグラフは、亜鉛 $H_2$ 発生器をアルカリ性電解質とともに用いた場合からの結果を示す。

図19は、流体送達量と、図7におけるような装置の時間とのプロットを示す。このプロットは、ガス送達電池を電池で駆動する利点を示す。

#### 実施例の詳細な説明

図1Aは、通常は水素ガスを発生する、電気化学的電池ガス発生器を用いるガス発生装置の断面図である。この実施態様は、ボタン電池と同様に構成されているが、いくつかの違いがある。この実施態様は、陽極金属が粉末またはゲルではないという点で大部分のボタン電池とは異なり、したがって、OrlitzkyおよびWinselによってそれらのガス発生器設計に示される電池製造には典型的であるよ

うなイオン伝導性セパレータを用いずに電池を構成することが可能である。電池は、製造を簡素化するために円形であり、一端が開き、反対側の端の一つ以上のガス出口6aを除いて閉じている円筒形の缶9からなる。ガス出口を有する方の前記缶の端部は、平坦またはわずかに凸状であってもよい。この缶は、亜鉛／空気ボ

タン電池の構成に通常に使用される缶と同様であることができる。任意の円形ガス拡散メッシュ16が前記缶の内部でガス出口に隣接している。拡散メッシュの直径は、前記缶9の内径よりも小さい。シール層15aは、疎水性の微孔質または気体透過性／液体不透過性の膜で構成されている。適当な膜の例は、微孔質または焼結PTFEを含む。シール層15aと缶9の内周との間の接着剤が、シールの有効性を改善するの有益である。第二の疎水性の微孔質層15bが集電装置／触媒層14と密接している。前記集電装置は金属メッシュスクリーンで構成されている。通常、疎水性層15bは、ダイカットおよび前記缶9への挿入の前に金属メッシュに押し当てられる。前記集電装置／触媒層14は、前記疎水性層15bの付着を促進するため、けん濁PTFEのスラリーに浸すことによって事前に被覆することができる。層15aおよび15bはまた、任意には一つの層であってもよい。電気活性金属で構成された電子伝導性電池キャップ10が電子およびイオン絶縁性のグロメット11にはめ込まれ、これらがいっしょに前記缶にはめ込まれる。缶は、グロメット／キャップアセンブリの周囲でかしめられて、周囲にシールを形成し、グロメット面を前記集電装置に対して機械的に押す。触媒層／疎水性層が内部シールを形成する。電子絶縁性水性電解質80がキャップに含まれている。電解質80がアルカリ性、たとえば水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムであるならば、ニッケルまたはニッケルめっき鋼のメッシュが、前記集電装置／触媒層14に適当な材料の例である。電解質80が非アルカリ性、たとえば亜鉛塩、アンモニウム塩、リチウム塩、マグネシウム塩、アルミニウム塩またはそれらの組み合わせであるならば、ルテニウム、イリジウム、白金またはそのようなもので被覆されたメッシュが前記集電装置／触媒層14にとって適当な材料である。また、種々の腐食抑制剤を電解質に加えて貯蔵中の電気活性金属

陽極の腐食を最小限にすることが望ましい。たとえば、陽極が亜鉛であり、電解質がアルカリ性であるならば、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化ガリウムなどの添加が望ましい。陽極が亜鉛であり、電解質が非アルカリ性であるならば、第四アンモニウム塩、有機物質を含有するグルテンなどの添加が望ましい。加えて、ゲル化剤を電解質に加えて漏れの発生を減らしてもよい。

ガス発生器を作動させるには、作動クリップを発生器の上に滑らせる。前記作動クリップは、発生器缶9の側壁に接触する電子伝導性接触リング21を有している。前記接触リングは、前記接触リングよりも大きな高さを有する電子絶縁性シリンダ22の一方の端部に挿入される。電子伝導性接触カップ23が前記絶縁性シリンダの反対側にはめ込まれている。この接触カップは、作動時にガス発生器の前記キャップに接触する接触インデントを有している。抵抗器25が接触リングおよび接触カップと電氣的に連絡する状態に配されている。作動クリップは、貯蔵時に缶の壁とすでに接触した状態にあってもよいが、接触インデントがキャップから離れていると、作動時に、前記クリップを滑らせて回路が完成するようになる。

電解質80が非アルカリ性であるならば、特に、電解質が実質的にアンモニウム塩を含むならば、回路が完成すると、水素ガスが、回路を流れる電流に正比例する速度で発生する。ガスが発生すると、そのガスはガス出口6bから流れ出る。流体の流速は、前記抵抗器25のオーム抵抗によって影響される。抵抗が小さいほどこの速度は高くなる。電解質が非アルカリ性であるならば、回路が完成すると、ガス出口の近くにある酸素が、電池により、電流に比例する速度で消費される。ひとたび酸素が消費されると、電流に正比例する水素ガスの発生が始まる。

活性陽極金属は、亜鉛、アルミニウムまたはマグネシウムのような金属であることができる。

図1Bは、図1Aに示すガス発生装置の変形の断面図である。ここでは、電池キャップ82は、ボタン電池産業で用いられる典型的な材料、たとえばトリクロッドニッケル／鋼／銅積層体から製造される外側シェルで構成され、活性陽極金

属のインサート83がキャップの内部に取り付けられている。このインサートは、溶接、接着剤、機械などをはじめとする種々の手段によってキャップに取り付けることができる。前記キャップ82とインサート83とは互いに電氣的に連絡している。

図1Cは、図1Aに示すガス発生器の変形の断面図である。ここでは、電池キャップ84aは、ボタン電池産業で用いられる典型的な材料、たとえばトリクロッドニッケル／鋼／銅積層体から製造される外側シェルで構成されるが、加えて、クラッド84bが電気活性金属陽極とともに内側にある。

図2は、図1に示す装置とで多くの特徴を共有するガス発生装置の断面図である。しかし、この場合、セパレータが用いられている。円筒形の缶9、ガス出口6a、ガス拡散メッシュ16、シール層15aおよび第二の疎水性の微孔質層15bが、図1A～Cと同じ機能を実行する。集電装置／触媒層14が、図1に記す金属メッシュに加えて、触媒粉末または炭もしくは黒鉛粉末に担持された触媒を含むことができる。

触媒は、結合剤、たとえば5～30%PTFEと混合するか、またはPVAと混合して、前記金属メッシュに適用することができる。イオン伝導性で電子絶縁性の湿分透過性セパレータ13が前記集電装置／触媒層に隣接して配置されている。いくつかの容易に利用可能なセパレータ、たとえば微孔質ポリオレフィン、紙、イオノマーまたは電池製造に同じ目的で使用されるセパレータの1種が利用できる。アルカリ性電解質が使用されるならば、前記セパレータは、ヒドロキシルイオンに対して伝導性であり、水に対して透過性でなければならない。アルカリ性電解質が使用されるならば、集電装置／触媒層に適した触媒粉末の例はラネーニッケルを含む。中性または酸性の電解質が使用されるならば、セパレータはカチオンに対して伝導性でなければならない。中性または酸性の電解質が使用されるならば、集電装置／触媒層に適した触媒粉末の例は、担持または非担持のルテニウム、イリジウム、白金またはそれらの組み合わせを含む。電子伝導性電池キャップ10が電子およびイオン絶縁性のグロメット11にはめ込まれ、これらがいっしょに前記缶にはめ込まれる。前記缶が、グロメット／キャップアセンブ

りの周囲でかしめられて、周囲にシールを形成し、グロメット面を前記セパレータ／集電装置に対して機械的に押す。触媒層／疎水性層が内部シールを形成する。電解質混合物12がキャップに含まれている。ガス発生器の活性陽極金属が粉末

または顆粒として前記電解質混合物に組み込まれている。前記電解質混合物はゲル化剤を含むことができる。また、前記電解質は、貯蔵中の陽極の腐食を軽減するための薬剤を含んでもよい。

図2に示すガス発生装置は、陽極材料および陰極触媒のより高い表面積のため、高速に特に適している。粉末化陽極が使用されるか、粉末化陰極触媒が使用されるならば、セパレータ13が必要である。図1A～Cに示す装置は、製造に役立ち、原料がより少なくてすみ、セパレータに起因する内部抵抗を持たない。したがって、図1のA～Cに示す装置は、広い範囲のガス発生速度で好ましい。

図3は、通常は水素ガスを発生するための、ガルバーニ電池ガス発生器を用いるガス発生装置の略図である。外部ガス室シェル1は、最小限の水素透過度を有するが、許容しうる効率を得るためには十分に低い材料で構成されている。シェル1は、低い水蒸気透過度を有し、適当なガス室シェルは、フランジ付きでいくらか球形であり、好ましくは剛性である。液体室シェル2もまた、いくらか球形であり、その周囲で、間に可撓性隔膜3をはさんで前記ガス室シェルの周囲に密着されている。前記液体シェル2は、分与される液体と化学的に適合性であり、分与される液体に対して低い透過度を有する材料で構成され、好ましくは剛性である。可撓性隔膜3は、水素透過度の低い材料、たとえばEVOHまたは金属化ポリマー膜で構成されている。はじめ、前記ガス室シェル1と前記可撓性隔膜3との間の空間であるガス室5は実質的に容量を持たない。逆に、前記液体室シェル2と可撓性隔膜3との間の空間である液体室4には、分与される液体が満たされている。液体室4は、加圧されたときに液体が流れて通過することができる出口を有している。図示する実施態様では、管7および栓8が前記液体室出口に取り付けられている。栓8は、作動時に取り外される。

ガス発生電池は、図1～2に示すものの一つであることができる。26で示す

ガス発生器は、ガス室シェル1に対してシールされている。前記ガス室シェルのガス入口6 bは、前記缶のガス出口6 aと同心である。この図に示す実施態様で

は、中間の水分障壁が前記ガス入口とガス出口との間に配置されている。作動クリップを28として示す。ガス発生器を作動させるためには、作動クリップを発生器の上に滑らせる。作動時には、前記クリップを滑らせて回路を完成させる。回路が完成すると、回路を流れる電流に正比例する速度で水素ガスが発生する。ガスが発生すると、ガスはガス室に流れ込み、可撓性隔膜に対して力を加え、この隔膜が逆に流体を液体ポートおよび出口管に流れさせる。流体の流速は前記抵抗器25のオーム抵抗によって影響される。抵抗が小さいほど速度が高い。

図4 A～Eは、中間の水分障壁17をガス室およびガス発生器部品に対して配置することができる異なる場所を示す。図4 A～Eに示すような中間水分障壁が使用されるならば、ガス室シェル1は、非常に低い水分透過性を必要としない。ガス発生器をユニットとして26で表し、ガス室シェル1に対するシール27とともに示す。

図4 Aでは、中間水分障壁17が、ガス室シェル1の内部に対し、ガス入口6 bの上に配置されている。この位置の障壁は、永久的であってもよいし、剥離可能であってもよい。

図4 Bでは、中間水分障壁17がガス発生器の前記ガス出口6 aとガス室シェルのガス入口6 bとの間に配置されている。この位置で、貯蔵中の有効水分透過面積は、非常に小さくてもよい前記ガス出口の面積である。

図4 Cは、装置を作動させたのち、圧力が障壁を缶9から押し離して、有効水素透過面積がガス出口6 aの面積からより大きなガス入口6 bの面積まで増大した状態の中間水分障壁17の位置を示す。これは、貯蔵中に水分損失を制御しながらも、作動中に十分な水素流量を可能にするのにより良い状況を提供する。

図4 Dは、中間水分障壁17を前記ガス発生器の内側に配置できることを示す。この位置では、作動前後の有効透過面積はガス出口の面積である。

図4 Eもまた、前記ガス発生器の内側に配置された中間水分障壁17を示すが



、この場合、拡散メッシュ16が前記缶9に対して配置され、前記中間水分障壁17が前記疎水性障壁15とメッシュ16との間にある。この場合、作動の前後の有効透過面積はほぼ前記缶の面積である。

図4Fは、ガス発生装置から発生する圧力の下で剥離する中間水分障壁を示す。したがって、作動中にガス発生電池から水素の流れを妨げることなく、貯蔵中の水分保持の利点が実現される。

図4A～4Fに示す構造に有用である水分障壁は、水蒸気透過度が最小限であり、好ましくはゼロに近く、一方で、水素ガス透過度が、水素が、ガス（水素）発生器の作動中に水素が形成されるのと同質的に同じ速さで障壁を透過するほど高いものである。流体送達速度は、究極的には、ガス発生速度によって制御される。したがって、水蒸気障壁は、ガス室への水素通過速度を水素発生速度よりも遅らせない水素ガス透過度を有することが好ましい。水蒸気障壁のガス透過度は、速度制御機構として使用することができるが、そのような系は好ましくない。

図5は、電気化学的流体送達装置が注射器タイプ流体容器を備えた、本発明の実施態様の略図である。ガス発生器をユニットとして26で表し、シールを27および作動クリップを28として表す。分与される流体4が注射器本体30に含まれている。ガス発生器が、前記注射器本体にはめ込まれる重厚なプラスチックで構成されているアダプタ31に取り付けられている。重厚なプラスチックまたは金属で構成されたピストン33が注射器本体の中に配置されている。前記ピストンは、エラストマーでできたOリングまたはUリングであってもよい1個以上のシールリング34を有している。流体送達の速度が注射器本体の内径のばらつきによってあまり影響されないため、この用途にはUリングのほうが好ましい。多硫化物系ゴム、ニトリルゴム、ポリウレタンおよびFRPゴム、ブチルゴムが、比較的低い水素透過度を有するため、シールにより好ましい材料の中に入る。ニトリルゴムまたはブナNが、注射器本体に対して良好なシールを形成するのに十

分に可撓性であるため、特に適当である。流体4を注射器に充填するために、めねじを持つ取り外し可能な取っ手（図示せず）を使用してピストンを手で駆動す

ることができるよう、ねじ付きインサート35が設けられている。前記アダプタ31は、前記ピストン33の前記ねじ付きインサート35がポケットにはまり込み、前記アダプタとピストンとの間のヘッドスペースを最小限にする方法で形成されている。流体送達チップ36を管セットまたは皮下注射針に接続してもよい。この実施態様における中間水分障壁は、前記ガス発生電池26とアダプタガス入口6bとの間に配置された。

図6は、流体送達装置が、透過窓41を備えた非透過性ガス室シェル40を有する、本発明の実施態様の略図である。貯蔵中に発生する偶発的な水素を抜くために水素に対していくぶん透過性であるが、水分損失を抑制する膜42が、図示するようにシェルの内側で、または外側で、窓の上にシールされている。この実施態様では、ガス室シェルが可撓性隔膜および液体室シェルの上に飲料缶パッケージング産業の方法でかしめられる。

図7は、電池を使用してガス発生電池を駆動して、より高く、またはより安定な流体送達速度を達成する本発明の実施態様の略図である。この実施態様は、注射器とともに用いられるように示す。ハウジング50が、ガス発生電池26と、プラスの電池端子が前記ガス発生電池のキャップ10に接触するように配置されるボタン電池51とを含む。この場合、作動クリップの代わりに市販のスイッチが使用されている。接点53および54がスイッチおよび抵抗器（図示せず）と電氣的に通信して、電池およびガス発生電池とで電気回路を形成している。図中、装置は、ピストン33が発生した水素によって前記ハウジング50からすでに押し離された状態で示されている。

図8Aは、電気化学的ガス発生器が、作動の前に互いに隔離された液体成分および固体成分を有する、本発明の実施態様の略図である。図はまた、腐食タイプガス発生器である本発明の実施態様をいくつかの変更を加えて表す。構造は、図

1に示す実施態様に類似している。円筒形の缶9、ガス出口6a、ガス拡散メッシュ16、シール層15aおよび第二の疎水性微孔質層15bが図2と同じ機能を実行する。集電装置／触媒層14およびセパレータは、図2と同じ相対位置にあり、図2と同じ機能を果たす。セパレータに隣接するところで、缶壁に対し、

両端で開口する電子絶縁性の円筒形陽極グロメット60が固着されている。前記セパレータに対し、前記陽極グロメット開口の中で、活性陽極金属61が装着されている。前記活性金属は、多孔質ペレットに押し込まれる粉末であってもよいし、固形片であってもよいが、電解質がセパレータを通過することができるよう、孔に対してアクセスを有しなければならない。活性陽極金属ペレットまたは片は空隙62を有している。仕切り63は、低い水分透過度を有する材料で形成され、前記陽極グロメットに対して適合し、それにシールされている。破断構造64が、前記仕切り63と一体に形成されているか、別個の部品である。電子伝導性の可撓性キャップ67がキャップグロメット63にはめ込まれている。可撓性キャップ／グロメットアセンブリが前記仕切り63に適合し、それにシールされている。缶は、開口周囲で、前記キャップグロメットの上にかしめられて、前記アセンブリを定位置に保持し、内部シール接合部を圧縮する。前記可撓性キャップの中には、電解質68が、不活性ではあるが、電子伝導性の粉末、たとえば黒鉛またはカーボンブラックとともに貯蔵されている。接触リング21、電子絶縁性シリンダ22、電子伝導性接触カップ23、接触インデントおよび抵抗器25からなる作動クリップは、図1と同じ形状を有し、同じ機能を果たす。加えて、前記作動クリップを滑らせて回路を完成させると、前記接触インデントが可撓性キャップ67を押して、前記キャップが前記破断構造64を押し、この構造が仕切り63を破壊区域65で破断またはせん断する。仕切りが破断されると、電解質および電子伝導性粉末が空隙62に流れ込み、前記陽極金属61中の孔に流れ込む。これが起こると、ガス発生器が機能的になり、完成した回路中の電流に比例する速度で水素をガルバーニ電氣的に発生させる。貯蔵中は電解質が活性金属から離れているため、貯蔵中に偶発的に発生する水素はなく、したがって、ガス室シェル1を、完全に不透過性の材料で構成することができる。また、貯蔵中には無視しうるほどの水分の増減しかない。

図8Bは、作動させたのちの図8Aに示すガス発生装置を示す。仕切り板63は破断区域65で穿孔されている。流体68が押し込まれて活性金属61と接触している。

腐食タイプガス発生器は、前記集電装置／触媒層14およびセパレータ13を省いてもよいことを除き、図8Aおよび8Bのガス発生電池と同一に構成することができる。また、活性陽極金属は前記キャップとの電氣的つながりを要しないため、前記電解質中の電子伝導性粉末を省いてもよい。特定の流体送達速度を達成するためには、腐食軽減剤が電解質または活性金属陽極に添加されよう。また、活性化キャップ中の前記抵抗器を省くこともできる。接触リング21、絶縁シリンドラ22、伝導性キャップ23およびインデント24を、伝導性または絶縁性である材料で形成された単一部品に一体化してもよい。このような腐食タイプガス発生装置はまた、注射器タイプの態様とで使用することもできる。

図9は、乾電池型電池と同様に構成されているが、減極剤（酸化マンガンを二酸化マンガンの）とセパレーターが構成から除かれた、本発明のガス発生部分の、ひとつの実施態様の断面図である。円筒缶90は、亜鉛、アルミニウムまたはそれらの合金のような、電氣的に活性な陽極物質で形成される。缶は、一端が閉鎖されている。電子的に絶縁された座金91が、缶の内面に閉鎖端に向かって設置される。電子的に多孔質なロッド92は、陰極として、また発生した水素が電池から出る経路として働く。ロッドに好適な物質は、多孔質のカーボンまたはグラファイトであり、特に、表面にある種の電気触媒的な被覆を有する、多孔質のカーボンまたはグラファイトである。上記のロッドは、ロッドが突き抜けている孔をもつ絶縁座金93によって、上記の缶に共心的に支えられている。該缶は、図1に示されている電池のように、アルカリ性でも非アルカリ性でもよい水性電解液94で満たされている。電解液がアルカリ性の場合、上記のロッド92の電気触媒的な被覆の好適な例は、ニッケルまたはラネーニッケルなどである。電解液が非アルカリ性の場合、上記のロッド92の電気触媒的な被覆の好適な例は、ルテニウム、イリジウム、白金またはそれらの組合せなどである。発生したガス

が軸方向に流れ、放射方向に環境に脱出しないように、金属管のような、ガス不透過性で電子的に導電性の管95が、上記のロッド92の端にはめられる。水素透過性の中間水分障壁96が、上記のロッド92の端の上に設置される。該水分

障壁は、貯蔵中の水分の損失が最小限であって、水素が意図された用途に十分な速度でロッドの端を通るように、耐久的でも、剥離できても、引裂きできてもよい。ピッチのようなシール物質97が、電解液または発生ガスの脱出を防ぐように、絶縁座金93に隣接して設置される。陰極接点座金98は、管95と電子的に接続され、シール物質97を覆う。陽極接点座金は、電氣的に活性な金属缶90と電子的に接続される。上記の陰極接点座金と陽極接点座金は、電子的に絶縁性の円筒外装100にクリンプされる。該外装は、乾電池型電池に一般的なように、数層を含んでいてもよい。たとえば、該外装は、ポリマーフィルムと紙の層を包含してもよい。

ガス発生器を活性化するために、陰極接点座金98と陽極接点座金99の間に電気回路を完成させる。該電気回路は、抵抗、スイッチ、および場合によっては電池のような直流電源を包含できる。直流電源が用いられるならば、負極は陰極接点座金に接続され、正極は陽極接点座金に接続される。電流が通るにつれて、水素がロッド92で形成される。水素が発生すると、それは該ロッドを軸方向に、中間水分障壁96に向かって流れ、それを通して、図示されていない流体送達貯留槽のガス室に入る。

図10Aは、図9に示されている、全体を110として図示されるガス発生器のタイプに用いられる流体送達の実施態様の概略図である。ガス室111および液体室112は、可撓性隔膜113を共有する。液体室は液体流管114に接続される。電気回路115は、抵抗116およびプルタブスイッチ117を包含する。プルタブスイッチ117が除かれると、該電気回路が完成して、発生した水素がガス室111に入る。可撓性隔膜113は、圧力の増加によって移動して、液体室112から液体流管への流体の流れを起こす。

図10Bは、図9に示されている、全体を110として図示されるガス発生器のタイプに用いられる流体送達の実施態様の概略図である。この実施態様では、より高い流体送達速度における操作を可能にし、またはより安定な供給のために、回路中のより大きい抵抗の使用を可能にするように、市販の電池が用いられる。ガス発生器110と電池120の両方が、ハウジング121に収容される。活

性化の間、接点122は、ガス発生器の陽極接点およびスイッチ123と接続される。接点124は、電池120の正極端子および上記のスイッチと接続される。接点125aは、上記の電池120の負極端子および抵抗126と接続される。接点125bは、上記のガス発生器110の陰極接点および該抵抗と接続される。回路を電流が流れるにつれて、ガスがベローズ128に流れ込む。ベローズが膨張するにつれて、液体129が液体室127から流管130に押し出される。

図11は、水素が製造されるにつれて連続的に消費されるような、本発明の実施態様を示す。液体が環境中に蒸発できるように発散されるならば、この実施態様を用いることができる。このような液体は、ある種の芳香剤並びに駆虫剤または殺虫剤を包含する。液体71が、注射器状容器70に収容される。水素ガス発生器／活性化クリップの組合せは、上記の液体容器70の基部にはめ込まれた固定具75にシールされる。液体がガス入口76に入ることを防ぐために、OPPまたはPFAのような水素透過性フィルム72を用いてもよい。微孔性フィルムが、液体蒸気の出口73を覆う。水素ガスが発生するにつれて、それは発散させる液体を通り抜ける。水素は、蒸気出口にある上記の微孔性フィルムを通る前に、液体で飽和される。

図12は、図2に示した本発明の実施態様に類似のガルバーニのガス発生電池および貯留槽を用いて、時間に対して分与された液体量のプロットを示している。

ガス発生電池は、アルカリ電解液中でアマルガム化された亜鉛ゲル陰極を有する、亜鉛／空気電池と類似に構成されている。その陽極は、PTFE被覆炭素がそれに押しつけられているニッケルの広げられた金属遮蔽であった。多孔性のフ

ルオロポリマーの疎水性障壁15bは、メッシュ14の陰極のガス側に押しつけられ、第二の多孔性のフルオロポリマーの疎水性封止層は、障壁15bと、陽極と缶9の出口6aの間に配置されている、不織ポリプロピレンのガス送達メッシュ16との間に配置されている。中間の0.00254cm(0.001インチ)厚さのMylar(商標)水分障壁17は、図4Bに示されているようにガス流れ孔

を覆い、そのようにしてガス室に入る前に水分障壁を通してガスが透過する。発生したガスが、中間の水分障壁の後で圧力を増大させるので、この水分障壁は曲がり、図4Cに示されているように有効な透過領域が増大する。ガス室1は、 $0.03175\text{ cm}$  ( $0.0125$  インチ) 厚さであり、約  $10\text{ cm}^2$  面積である、PANに基づく材料:Barex(商標)で実質的に構成されている。Barex(商標)は、また密封封止23の形成を助ける被覆層も有する。可撓性隔膜3は、 $0.00762\text{ cm}$  ( $0.003$  インチ) 厚さのEVOHフィルムで構成されている。約1センチボイスの粘性を有する非水流体が、分与される。ガス発生電池は、陰極と陽極の間の回路で、 $4000$  オームまたは  $6000$  オームの抵抗20でガルバニ一的に働いた。二つの曲線は、数日の期間にわたり、時間に関して処理した液体量を示している。

図13にプロットされているデータは、JacusのU.S.特許第5,034,291号からのものである。亜鉛が水酸化カリウム38重量%、酸化亜鉛3重量%および水からなる電解液と混合された場合に、水素ガスは、 $150\text{ ppm}$ のインジウムを含む亜鉛と種々の量の添加剤との混合物から発生する。この場合の添加剤は、水銀および/または硫酸アルミニウムカリウムであった。このプロットは、発生した水素の速度は、ほぼ一定の速度であり、その速度は、混合物中の添加剤のタイプと量に影響されることを示している。水素発生曲線のこれらの形は、図6aおよびbで示されているように本発明の実施態様を用いることにより可能である。この実施態様は、非常に長期の棚寿命であるものである。

図14は、 $10\text{ cm}^2$ の一定の領域であり、厚さが $0.0381\text{ cm}$  ( $0.015$  インチ)である種々の単層から構成されるブラダシステムで生成する(または効率)

水素ガスの量に対するくみ出された液体量の割合を示している。このプロットは、 $10^{13}$ を乗じた水素透過係数に対する効率であり、係数の単位は、 $\text{cc-cm/cm}^2\text{-s-Pa}$ である。1日当たりの $1.0$ 、 $0.2$ および $0.04\text{ cc}$ の速度を表す曲線が示されている。この効率は、水素透過が低い場合に高く、分与速度が低いので、増大したガスが時間により損失になるので、効率は低い。

図15は、出発濃度が100%であり、ガス室のシェルが0.00254cm(0.001インチ)または0.0381cm(0.015インチ)の種々の単層材料で構成されていると仮定して、ガス室ブラッダー内部の水素濃度が、装置が不活性になる10%未満に低下するに要する25℃での日単位での時間を示している。

図16は、水素濃度が10%に達するまでの相対時間に対する水素と空気の相対濃度を示している。このプロットは、シェルがPETで構成されていると仮定しているが、このプロットは、他の材料にもきわめて類似している。

図17aは、種々の窒素透過定数を有する種々な単層材料からなり、その面積が1~100cm<sup>2</sup>で変わるブラダシステムのための水素濃度を示している。材料の厚さは、0.0381cm(0.015インチ)の一定に保たれ、流体送達速度は、1日当たり0.2ccの一定に保たれている。このプロットは、10<sup>13</sup>を乗じた逆の窒素透過係数に対する水素濃度であり、この係数の単位は、cc-cm/cm<sup>2</sup>-s-Paである。1、10および100cm<sup>2</sup>の面積を示す曲線が示されている。

同様に、図17bは、種々の窒素透過定数を有する種々な単層材料から構成されるブラダシステムのための水素濃度を示しており、そこでは流体送達速度は変わる。材料の厚さは、0.0381cm(0.015インチ)かつ10cm<sup>2</sup>の領域の一定に保たれている。このプロットは、10<sup>13</sup>を乗じた逆の窒素透過係数に対する水素濃度であり、この係数の単位は、cc-cm/cm<sup>2</sup>-s-Paである。1日当たり0.04、0.2および1ccの流体送達速度を示す曲線が示されている。

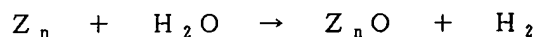
図18は、電気化学的ガス発生装置とガス室の間の中間水分障壁を用いる利点を示されている。ガス発生器は、dbulin電解液を有する亜鉛H<sub>2</sub>発生機である。このプロットは、中間の水分障壁の存在または非存在下で、異なる速度で操作された装置の分与された液体量を示している。ガス発生電池とガス室/液体室貯留槽構成と分与された液体は、図12で記述したものと同様であった。

図19は、図7で図式的に示されているように、装置の時間に対する液体送達量を示している。このプロットは、電池を有するガス送達電池を駆動する利点を示している。示されている結果は、注射器を有する亜鉛H<sub>2</sub>発生機に対するもの



である。

実施例1：装置は、ガス発生器がWinselの米国特許第5,242,565号に開示されている型であるように設計された。このガス発生器は、675亜鉛／空気電池と類似であるような寸法であった。この装置は、1気圧で10ccの液体を送達する必要があった。ガス室は10cm<sup>2</sup>の領域を有し、0.0381cm(0.015インチ)の最大厚さを有することができた。可撓性隔膜を通し、かつ液体室のシェールを通しての外への水分損失は、液体の低い溶解性のために無視しうると考えられる。必要な棚寿命は、37.8℃(100°F)で、20%相対湿度または90%相対湿度で2年であった。Winselのガス発生器中で用いられるアルカリ電解液は、典型的には60%相対湿度の環境と湿度平衡を有する。すなわち、60%を超える湿度において、この電解液は、環境から水分を吸収し；60%未満の湿度において、電解液は、環境へ水分を失う。そのような仮定は、電池工業で用いられている多くの電解液に対して本当である。設計基準は、理論よりも50%過剰の亜鉛のため、かつ装置が1日当たり0.2ccの一定速度で働くことを保証することを必要とし、ガス発生電池の構成の20%未満の容量変化が、許容しうるように仮定されている。電池工業においては、典型的には15%未満の容量変化が許容しうるように仮定されている。Winselは自身のガス発生電池に、反応において消費する水を補うに必要な水分を提供する吸収材を用意した。



ガス室中に運ばれる水分が、考慮されなければならない。しかしながら、Winselは、貯蔵期間中、または、反応中またはガス室への移送中に消費されるどのような水分を更に大きくすることができるくみ出し装置の寿命期間中に起こる水分の圧倒的な損失を無視している。Winselは、また、初めの完全なガス発生電池が、貯蔵または生成物の寿命の期間に高い湿度環境で十分な水分を吸収するならば、起こるであろう有害な条件を無視している。ガス発生電池は、ガス室中へ電解液を漏出させることができ、水素が水素出口の側から流れ出ようとするガス発生電池の多孔性部分にあふれさせることができる。そのような条件は、ガス発生電池の働きに有害な影響を有する。675電池のハードウェア中の水素放出陽極を

除いた、ガス発生電池中で利用できる容量は、約0.330 ccである。PVDCが、その低い水分透過特性のために考慮されるならば、図14からその効率が約95%である1日当たり0.2 ccの分与速度を決定することができる。したがって、必要な亜鉛は、42.2 mg、またはガス発生電池が完全に満たされると仮定して、電解液に対して0.324 ccを残して、0.0059 ccである。Winselにより推薦された吸収物が用いられるならば、その時0.324 ccの分画が、電解液のために用いられる。しかし、0.324 ccの大量を仮定するならば、約302 mgの水が含まれている。302 mgの水のうち、7.7 mgの水はガス発生電池反応で消費され、0.1 mgの水は、ガス室が標準温度および圧力で電解液と平衡である仮定するならば、十分に広げられたガス室中に移送される。ガス発生電池の導入容量が、20%未満であることを保証するためには、ガス室シェルまたは他の通路を通り、環境へ逃れる水分は、68 mg未満であるに違いない。しかしながら、37.8℃(100F)での2年間の貯蔵期間での水分の損失および20%相対湿度は、約84 mgである。シェルがOPP、HDPEまたはPTFEであるならば、その時この損失は約100 mgである。シェルが、PETであるならば、その時損失は、約320 mgである。Halar(商標)またはAclar(商標)または金属被覆フィルムのようなPCTFEに基づく材料のみが、2年間の棚寿命の基準を満足する。これらの材料は、いくつかの用途の場合には非常に高価になるかも知れない。

実施例2：実施例1に記載と同じ設計基準において、ガス室シェル材料のため

の可能性を増大させる別のものは、中間封止材を用いることである。水分障壁が、図4Bまたは4Dに示されているように用いられ、ガス出口部分が0.009 平方cmの量であり、かつ水分障壁が0.00254 cm(0.001インチ)の厚さであるならば、その時上記に記載した条件下での貯蔵期間での水分損失は、OPP、HDPE、LDPE、およびPETを含む容易に入手しうる多くのもので、5 mg未満であり、5 mg未満の水分損失に限定する他の材料は、PFA、FEP、PTFE、PVDC、PCTFEまたはAclar(商標)、PCTFE/PEまたはHalar(商標)または金属被覆フィルムを含む。それらの材料は、また貯蔵期

間に生成した偶然の水素を透過させる。この材料の全ては、温度を変化させる活性化時にガス室中の間の頂部空間に存在することができる酸素のために開始の遅延を減少することができる。パラジウム、鉄／チタン合金またはニッケルで金属被覆されたフィルムが用いられるならば、開始の遅延は全くない。PET、PC TFEまたはAclar（商標）またはPC TFE／PEまたはHalar（商標）は、低い酸素透過性を有するが、十分に高い水素透過性を有し、不変の中間水分障壁は、図4Bおよび4Cに示されるように用いることができ、また貯蔵基準のための水分損失に対する適切な障壁を提供する。

実施例3：実施例1に記載と同じ設計基準において、非透過性のガス室のシェルは、貯蔵中に発生した偶然の水素を逃すが、水分透過を阻止する材料で覆われた窓を有する金属から構成されたものを用いることができる。その窓が、0.0581平方cm（0.009平方インチ）の領域を有するならば、その時実施例2の中間水分障壁のために適切である同じ材料が、0.00254cm（0.001インチ）厚さと仮定して、窓を覆うために適切である。

実施例4：実施例1に記載と同じ設計基準において、別の基準が加えられ、ここでは、ガス室は、装置が水素の発生を止めた後10日以内に10%未満の水素濃度を持たねばならない。図15から、PFA、OPP、PTFE、PFP、ポリカーボネート、またはLexan（商標）、LDPE、またはLLDPE、ETFE、およびPC TFE／PEまたはHalar（商標）の材料が、この基準に合致する候補

である。容易に入手しうるためにLDPEまたはLLDPEが考慮され、低い水分透過特性のためにHalar（商標）が考慮される。それらの材料の典型的な市販フィルムの水素透過性は、 $7.4 \times 10^{-13}$  LDPEおよびLLDPE並びにHalar（商標）に対して $4.0 \times 10^{-13}$  cc-cm/sqcm-Paである。図14から、10平方cm領域かつ0.0381cm（0.015インチ）厚さを有し、流体送達装置が、約20%および30%効率でそれぞれ働くことを決定することができる。LDPEの水分透過性は高いので、中間水分障壁は、貯蔵中低い湿度で水分保持を保証するか、または高い湿度では入り込む水分を防ぐことが必要である。675電

池のような寸法のガス発生器は、送達すべき容量が10ccであるならば、20%または30%で作用するに要する余分の水素を発生させるに十分に大きい。多くの垂鉛が用いられ、かつ反応中に多くの水が消費されるので、貯蔵中に環境への水の損失は少なくすることができる。20%効率の場合に、最大の水分損失は、48mgであり、30%効率の場合に、最大の水分損失は、56mgである。PCTFE/PEまたはHalar（商標）で、37.8℃（100F）および20%湿度での2年の貯蔵期間中の水分損失は、9mgに限定され、したがって中間水分障壁なしで許容しうる。別の許容しうる候補は、Halar（商標）の0.0076cm（0.003インチ）厚さの単層と、LDPEまたはLLDPEの0.030cm（0.012インチ）厚さの単層のような材料の組み合わせである。この材料は、薄層化されるか削り取られることができる。Halar（商標）の単層は、適切な水分障壁を提供することができ、水分を45mgまでの水分損失に限定することができ、そのために中間の水分障壁は、必要がなく、最終構造は、装置が水素発生を止めてから10日以内に10%未満の水素を有するガス室とする要求に合致している。

これらの実施例は、構成材料が棚一寿命、および特定の適用のためのガス発生器に含まれねばならない活性材料の量にそれぞれ影響する基本的操作効率に劇的に影響するので、それらを知るに重要なことを説明している。

【図1】

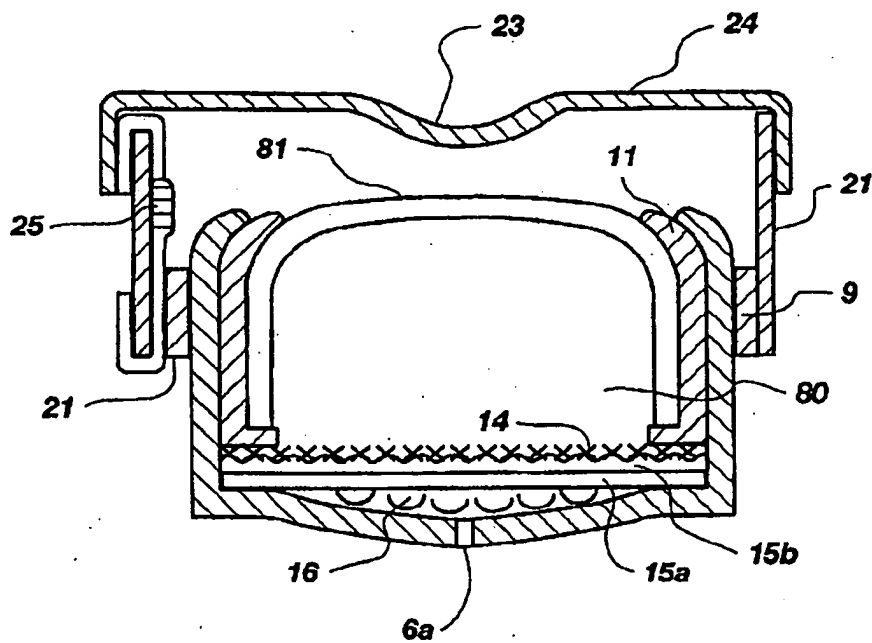


Fig. 1a

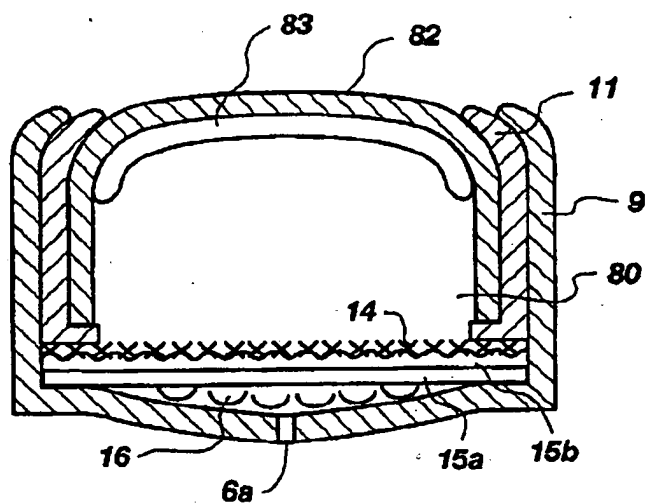
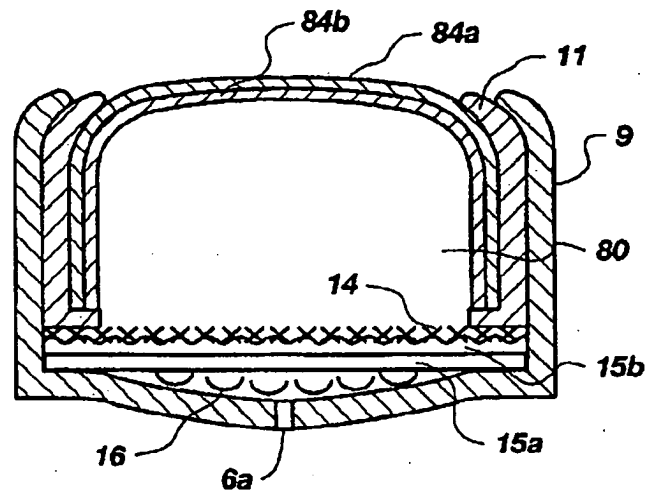


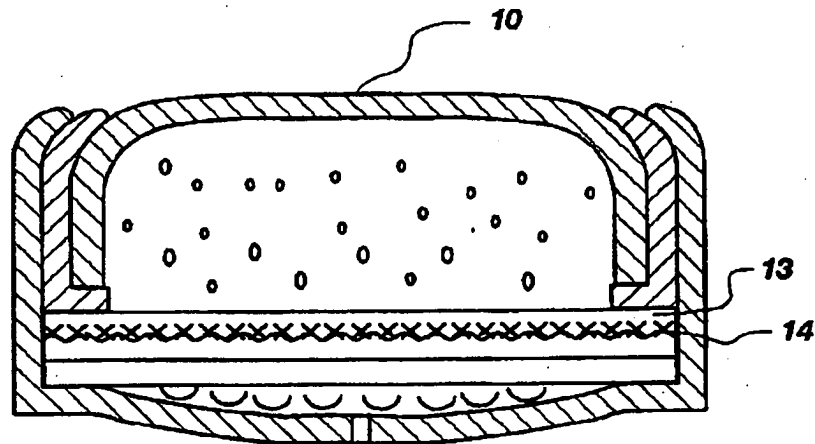
Fig. 1b

【 ☒ 1 】



**Fig. 1c**

【 図 2 】



**Fig. 2**

【図3】

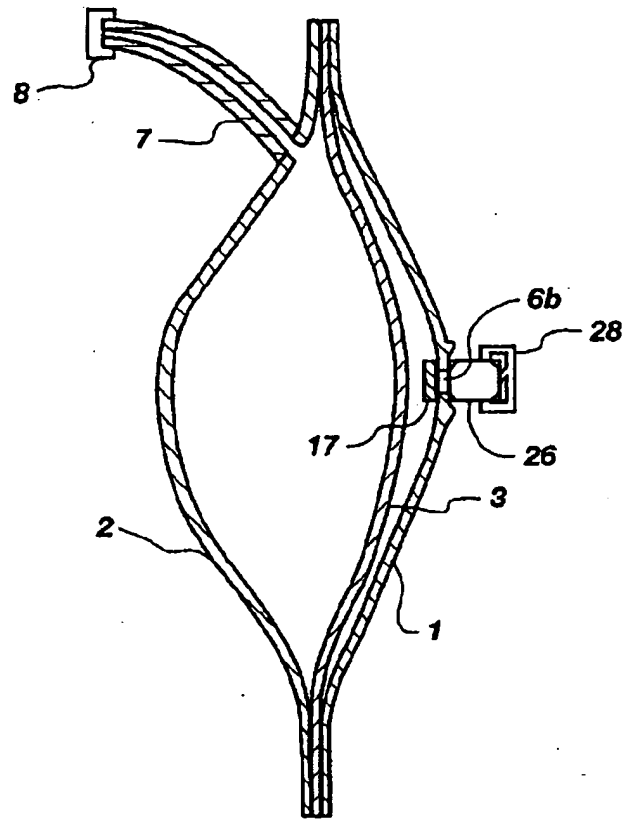


Fig. 3

【図4】

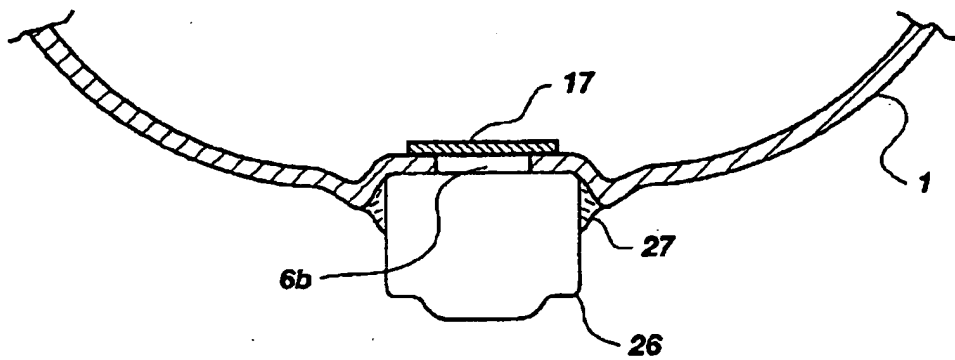
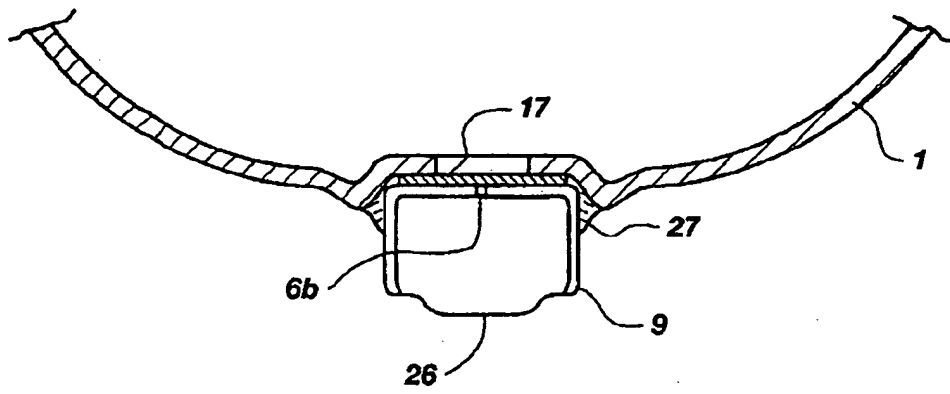
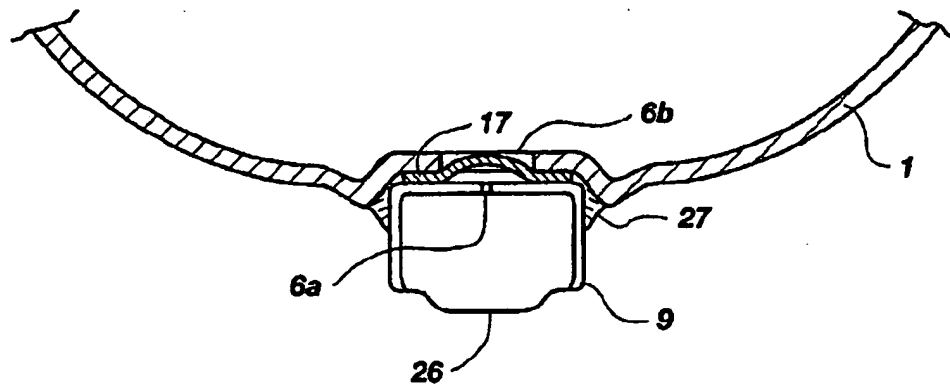


Fig. 4a

【 図 4 】

**Fig. 4b****Fig. 4c**



【図4】

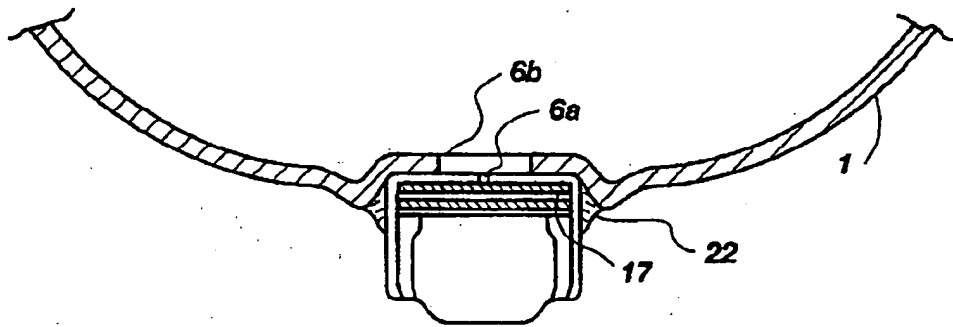


Fig. 4d

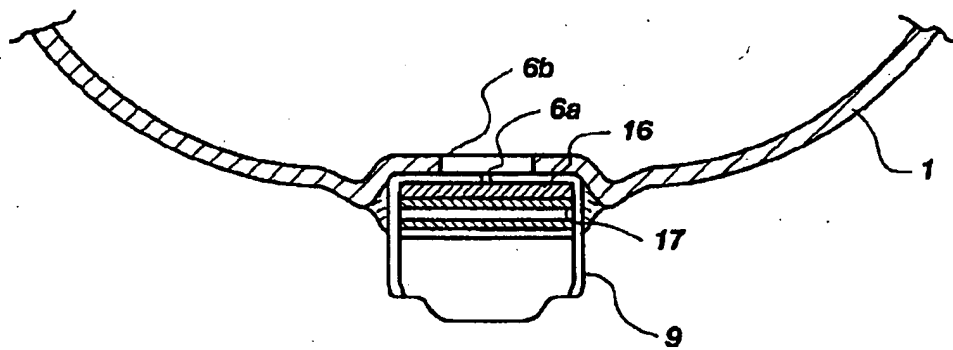


Fig. 4e

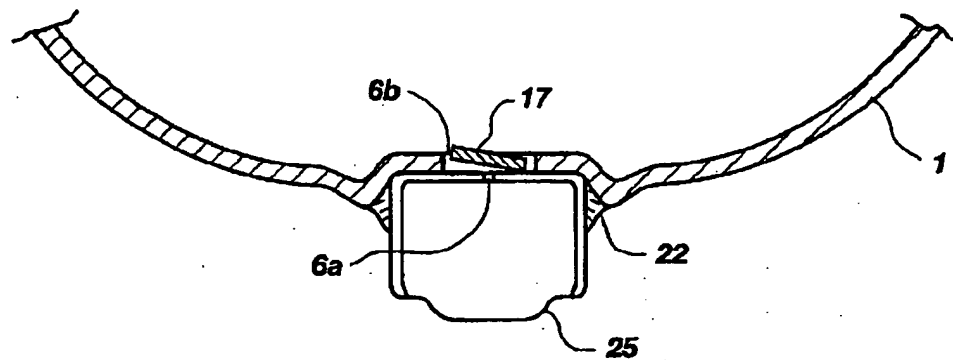


Fig. 4f

【図5】

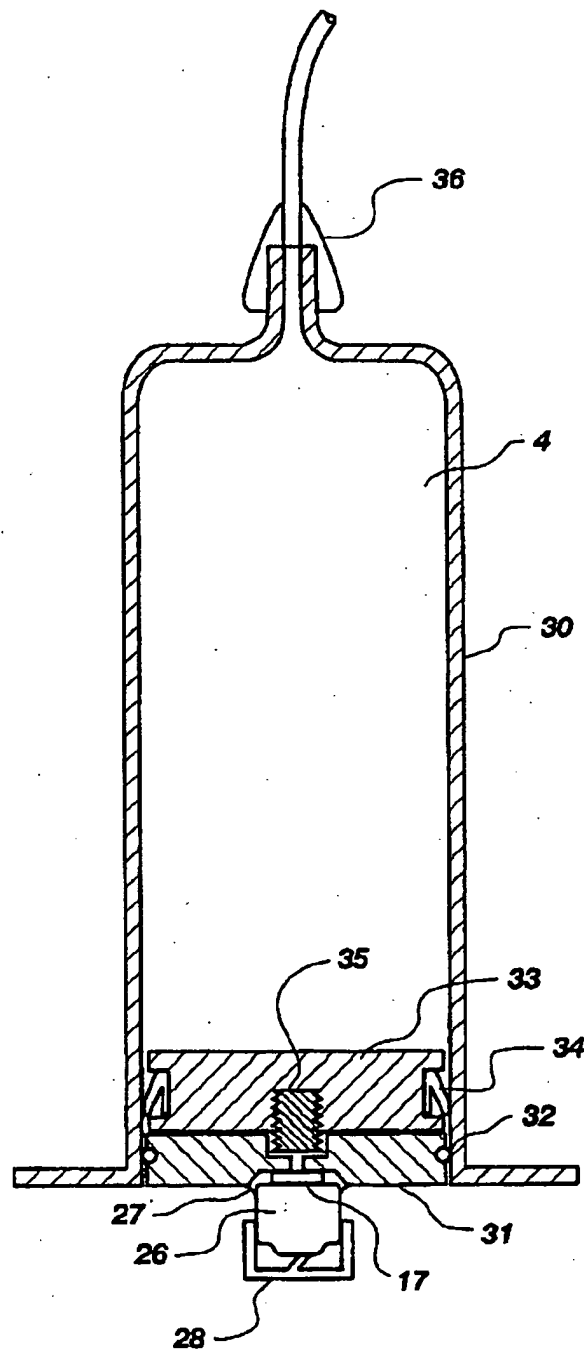


Fig. 5

【図6】

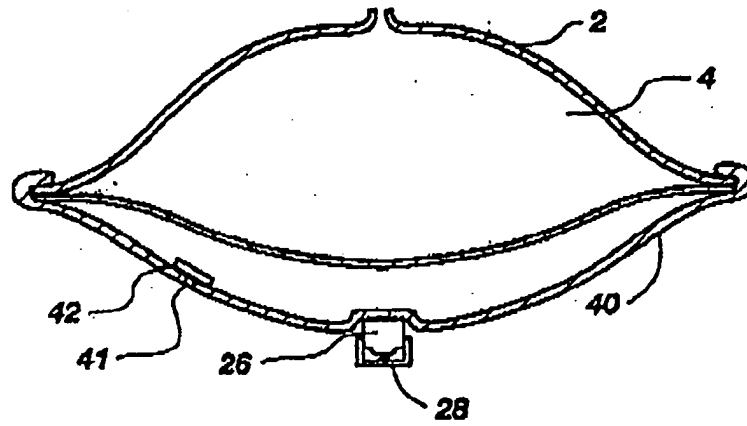


Fig. 6

【図7】

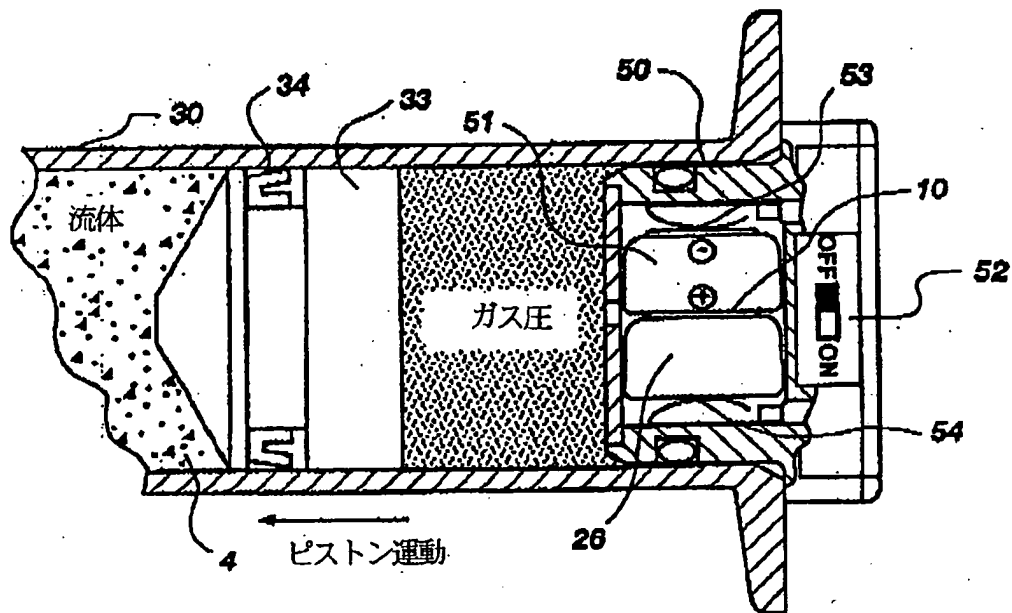


Fig. 7

【図8】

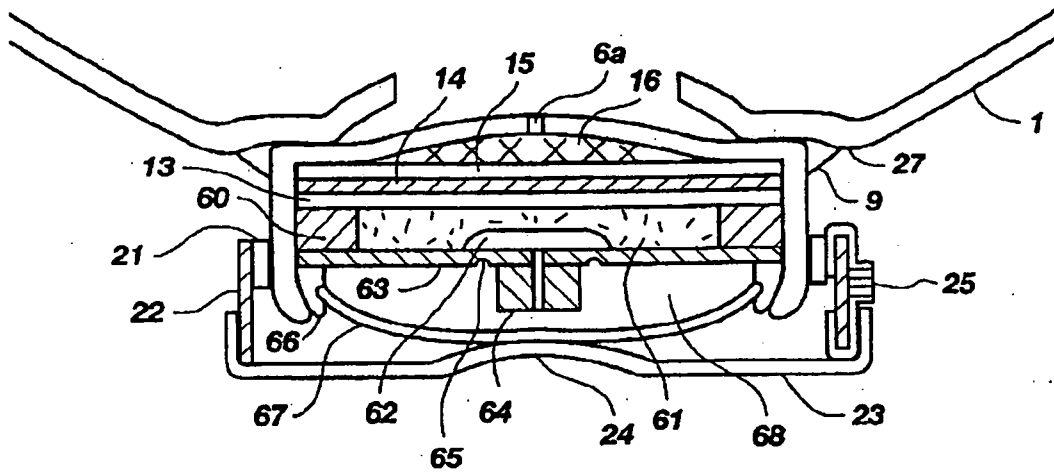


Fig. 8a

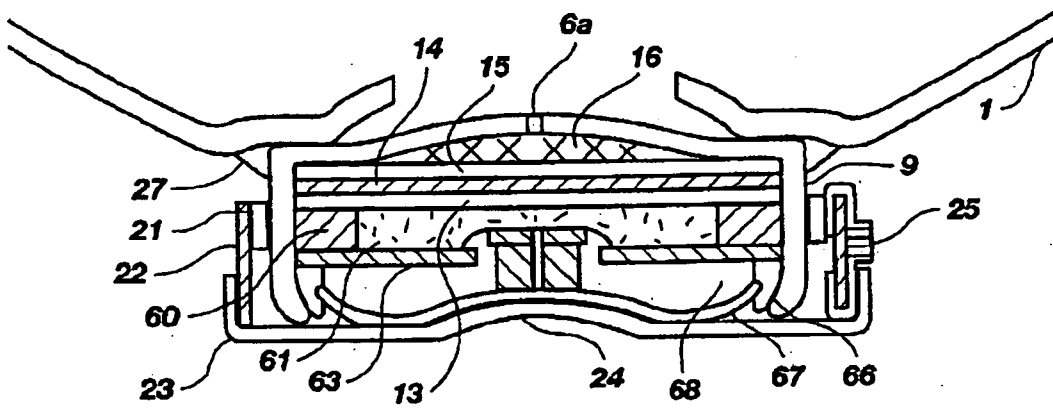
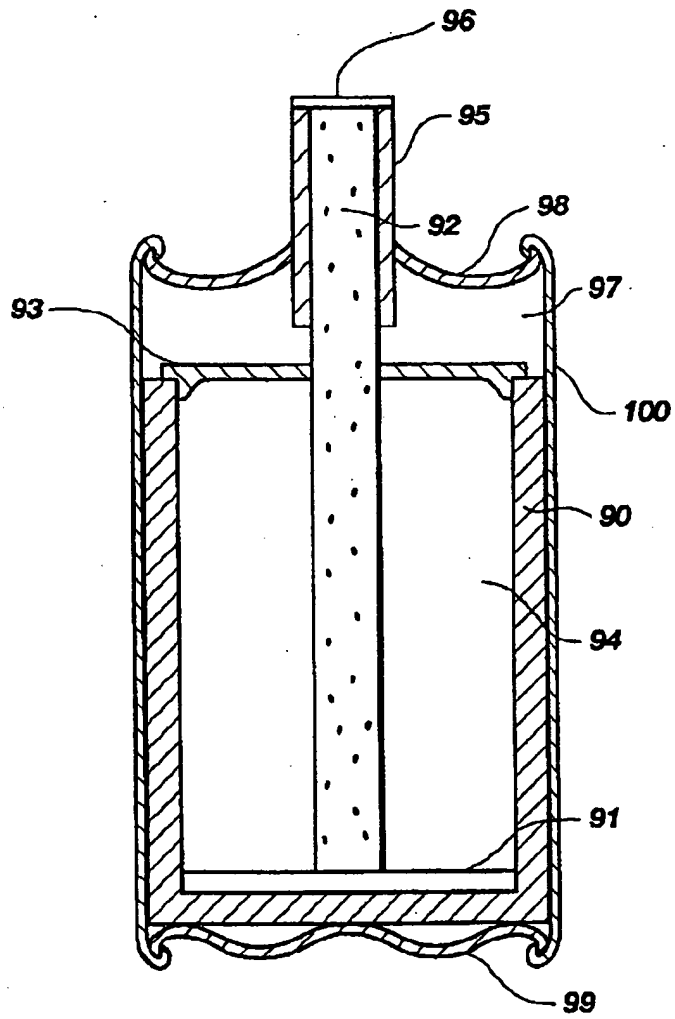


Fig. 8b

【図9】

**Fig. 9**

【図10】

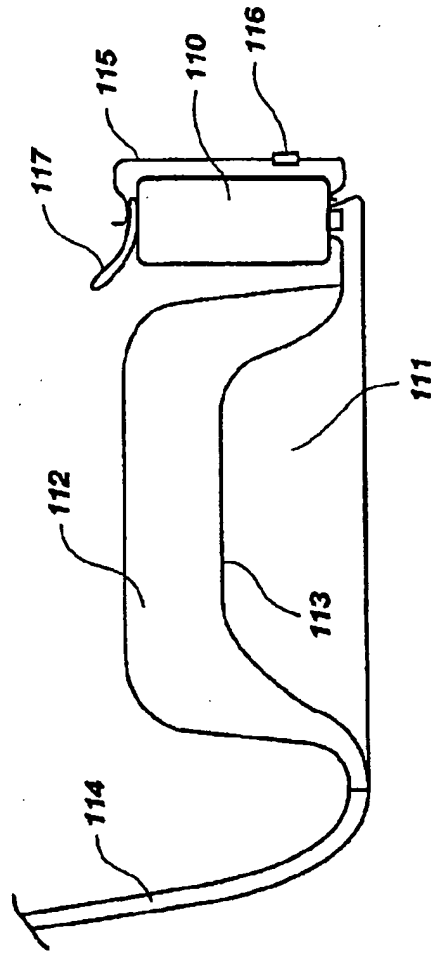


Fig. 10a

【図10】

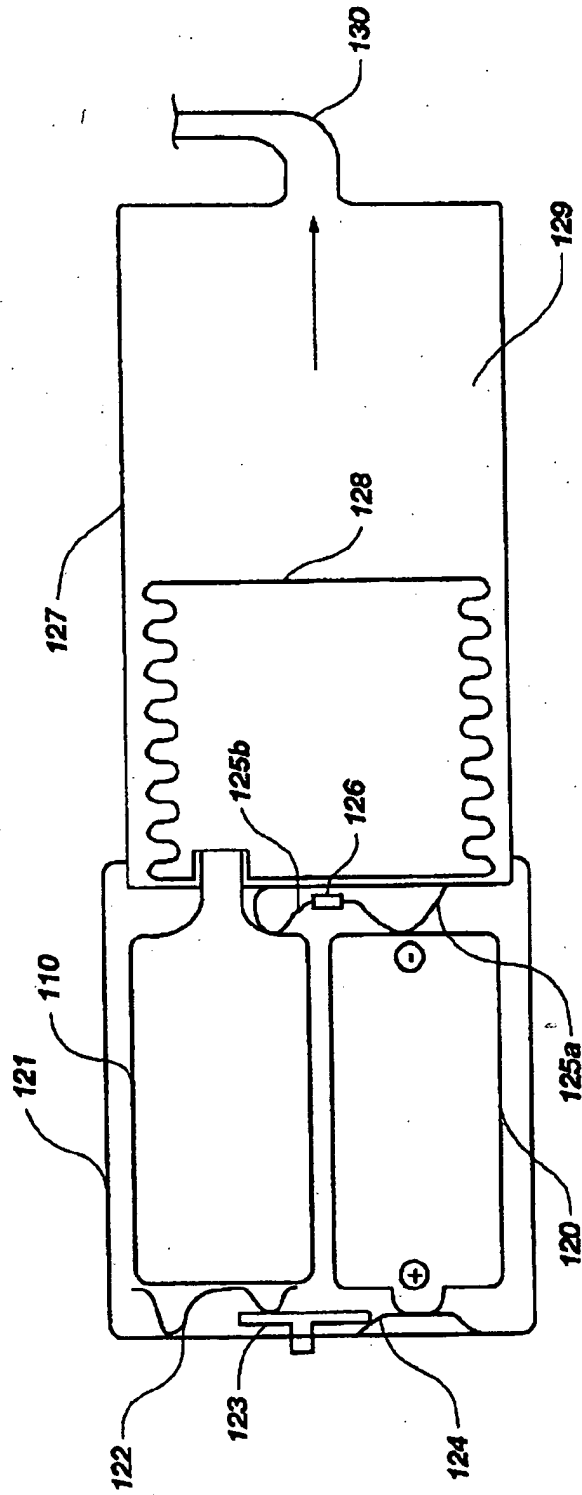
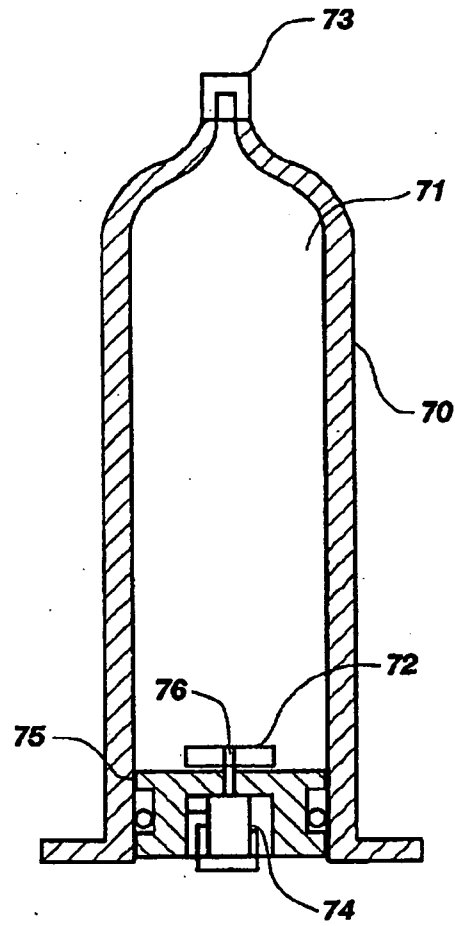


Fig. 10b

【図11】

**Fig. 11**



【図12】

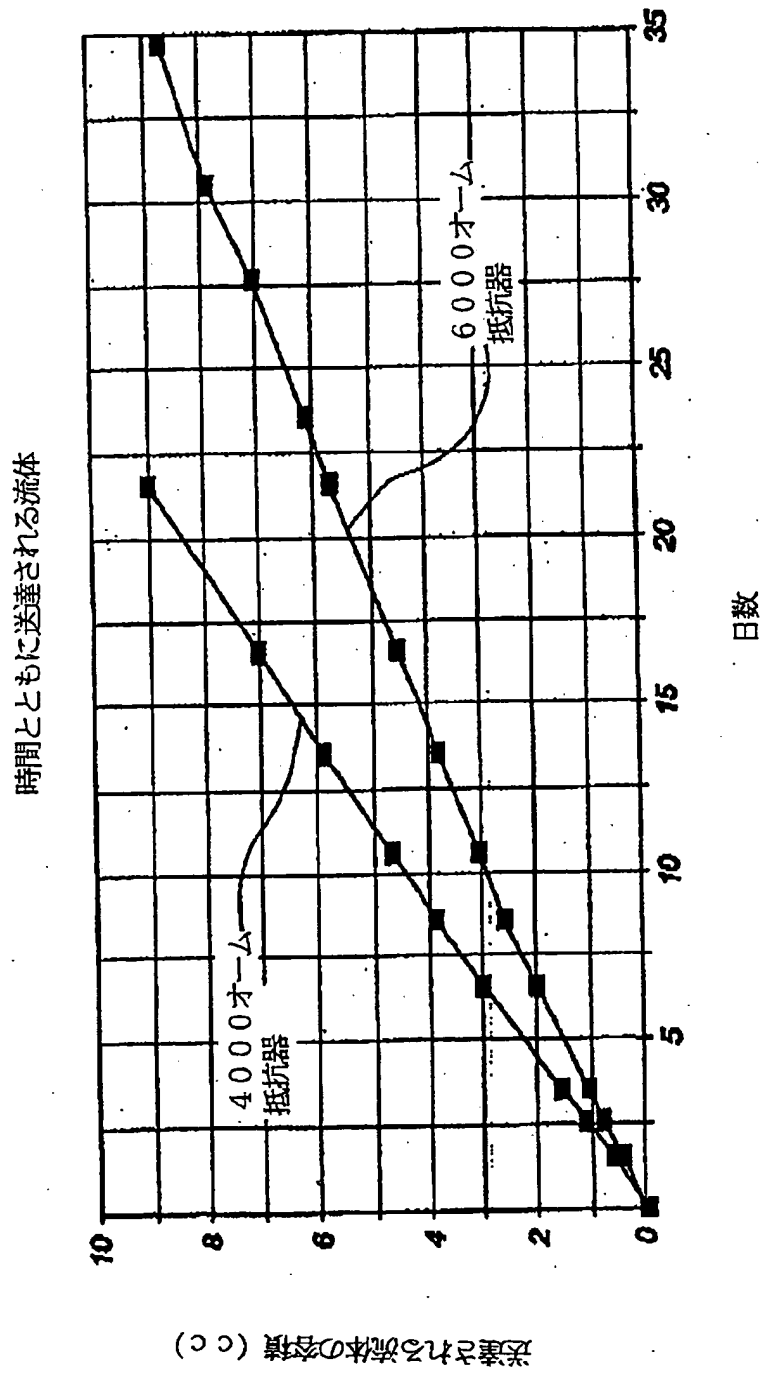


Fig. 12

【図13】

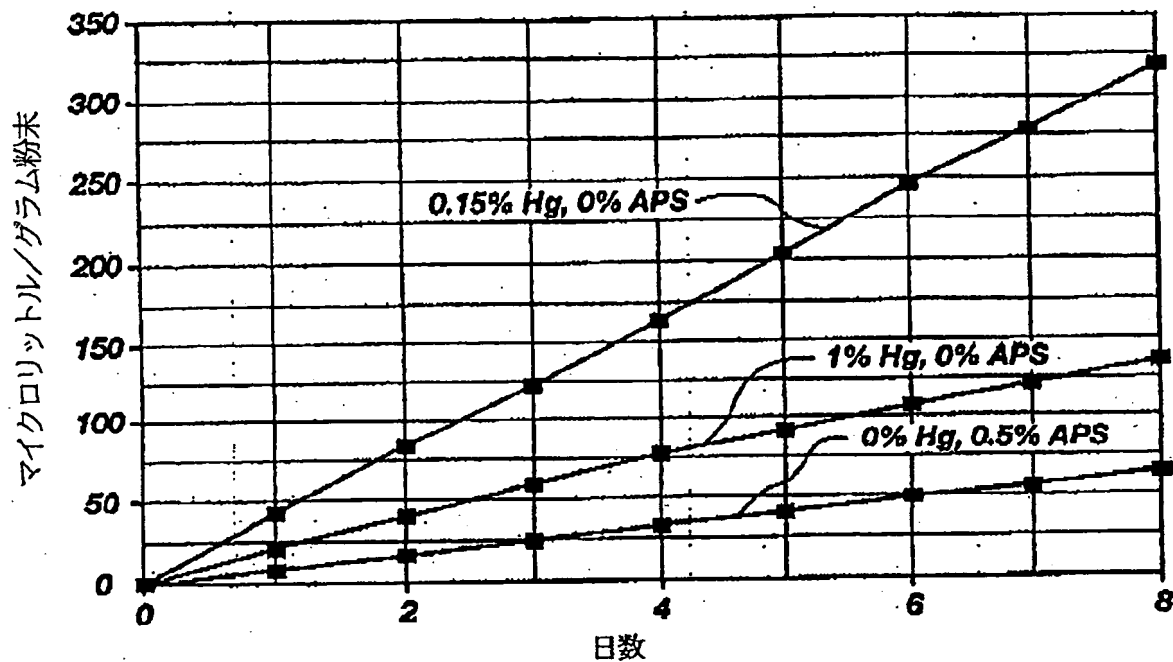
Zn粉末からの $H_2$ ガス発生

Fig. 13

【図14】

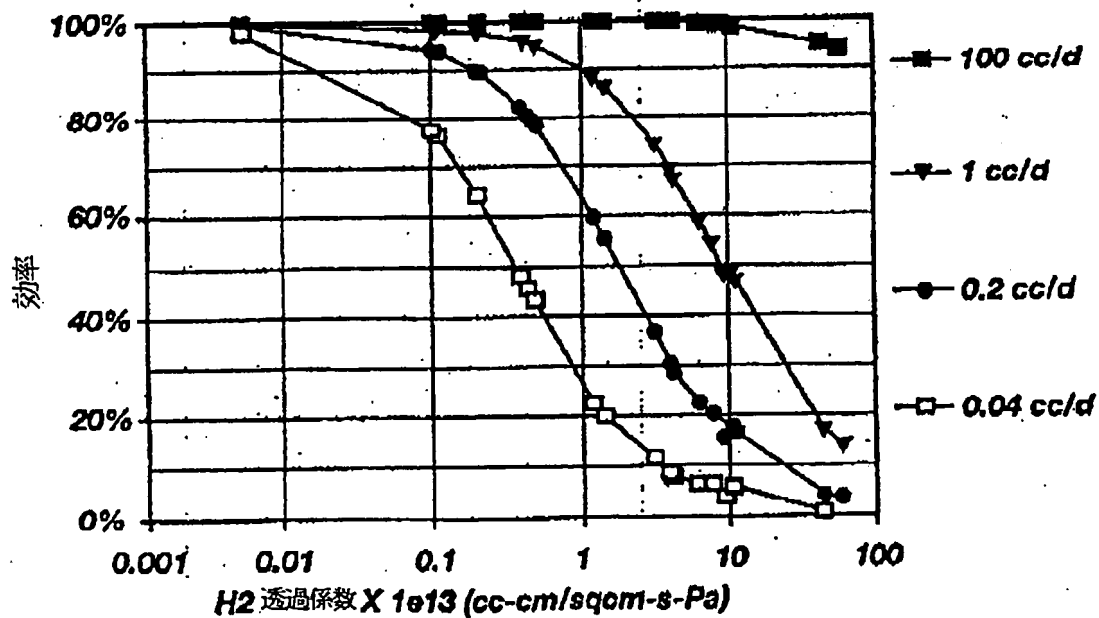
効率 対  $H_2$ 透過係数及び速度

Fig. 14

【図15】

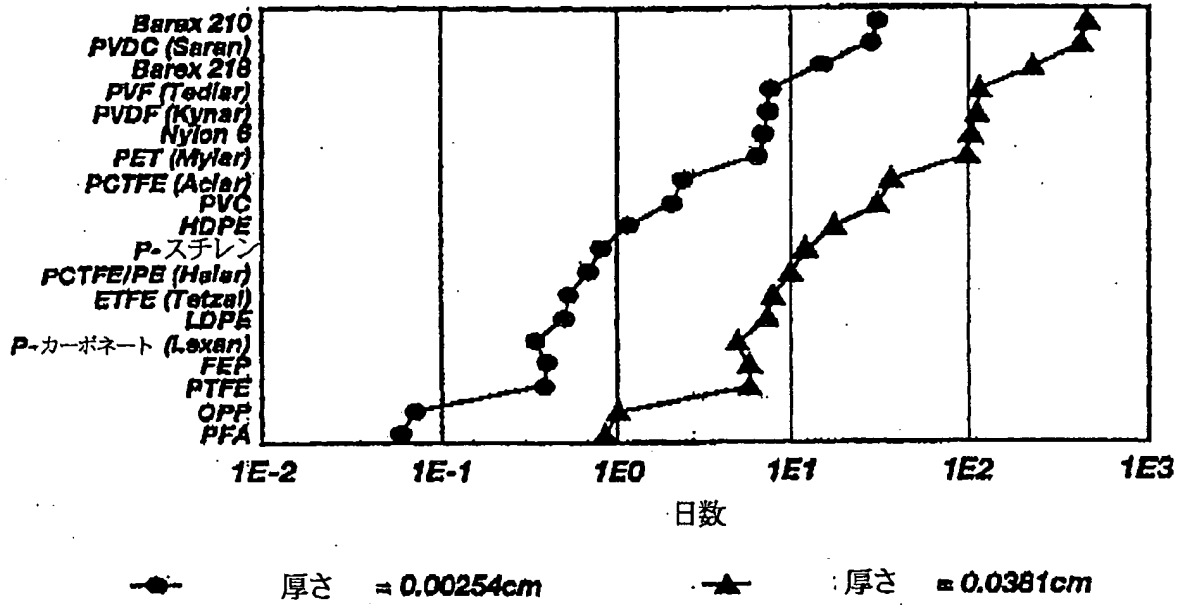
10% $H_2$ 未満になるまでの時間

Fig. 15

【図16】

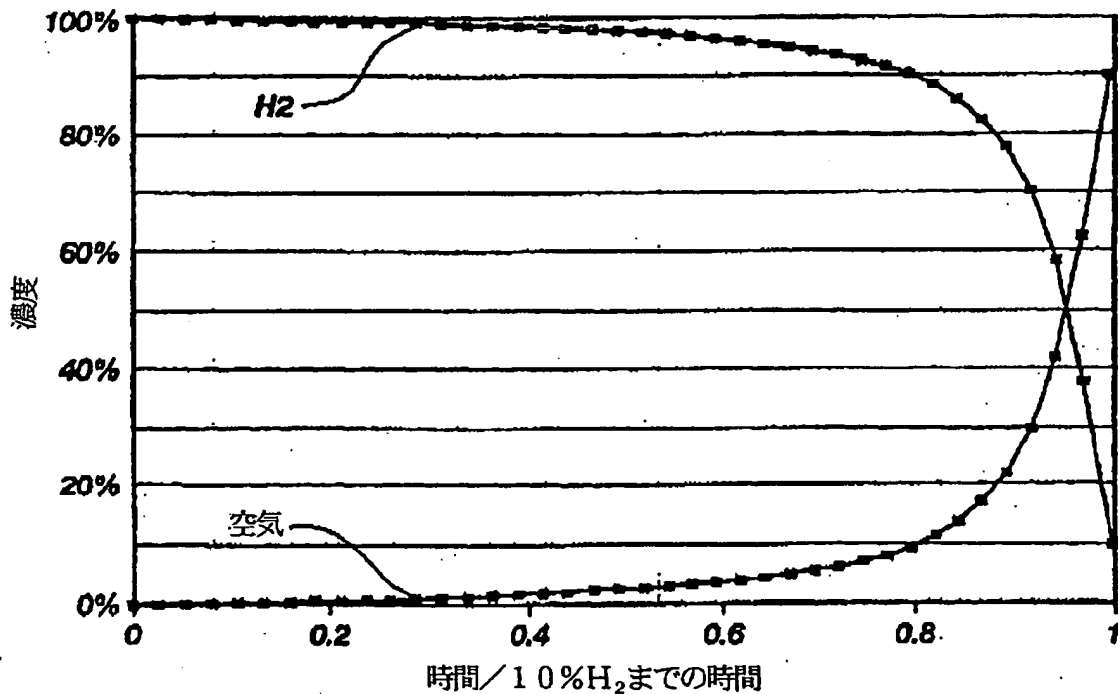
 $H_2$ 及び空気の濃度 対 10% $H_2$ までの相対時間

Fig. 16.

【図17】

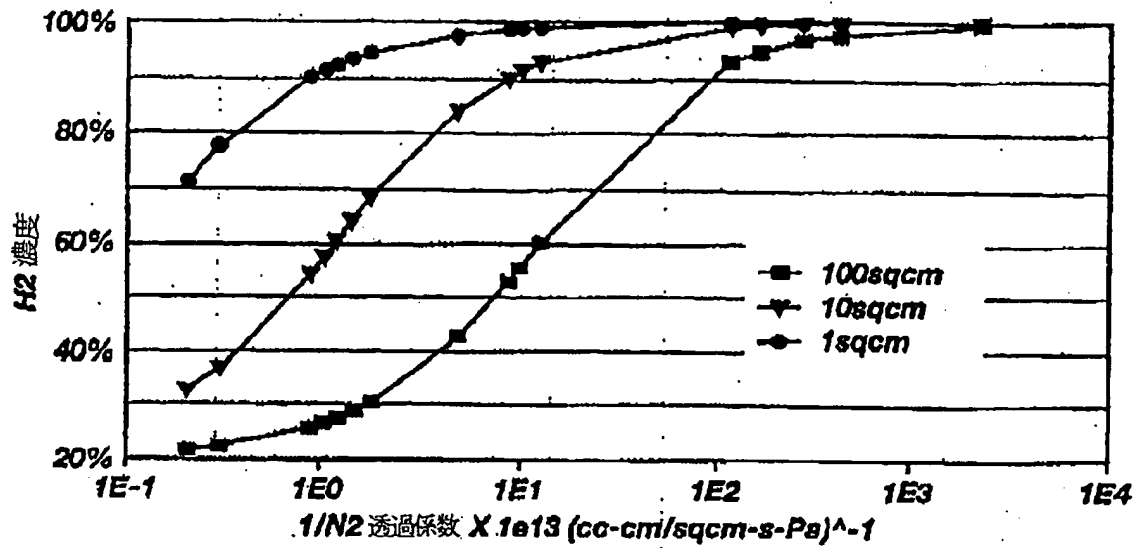
ガス室H<sub>2</sub>濃度 対 N<sub>2</sub>透過係数の逆数

Fig. 17a

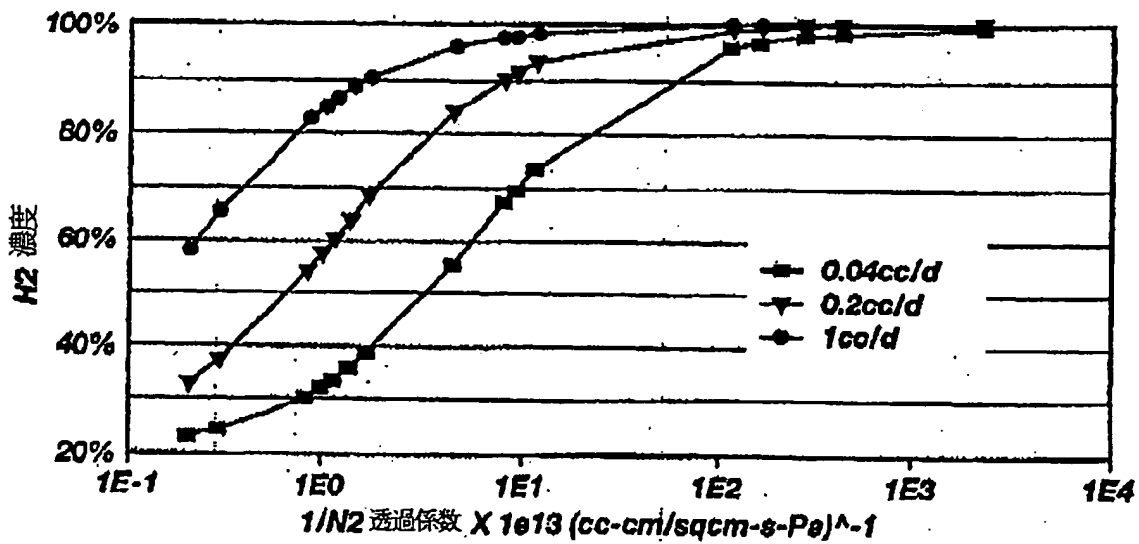
ガス室H<sub>2</sub>濃度 対 N<sub>2</sub>透過係数の逆数

Fig. 17b

【図18】

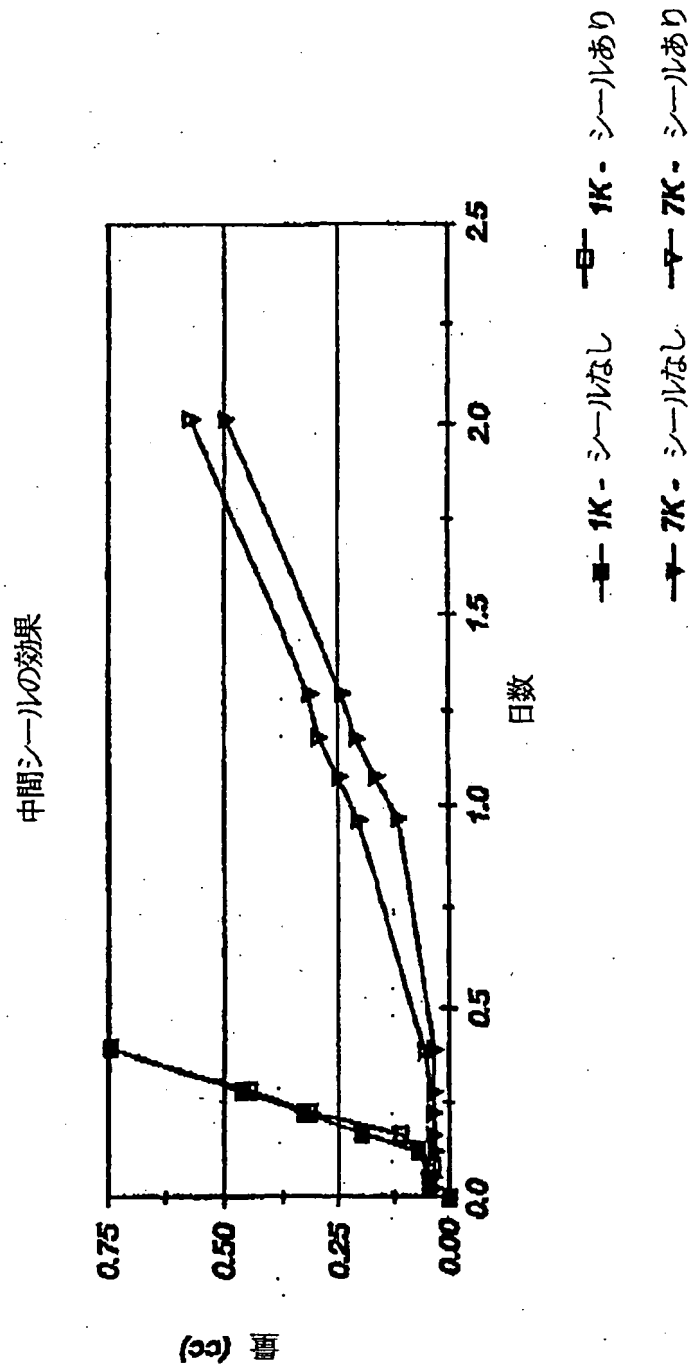


Fig. 18

【図19】

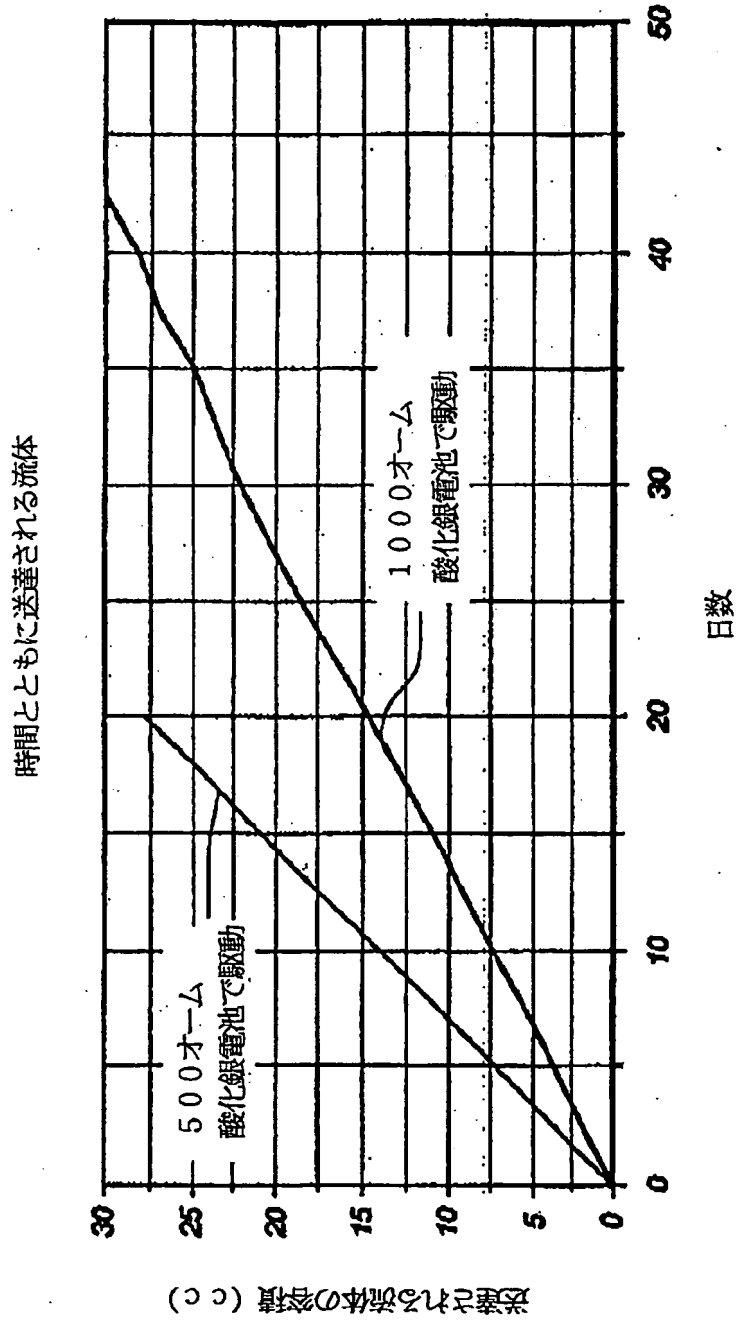


FIG. 19

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US96/15375

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(6) : C25B 9/00, 13/00, 15/08.

US CL : 204/265, 266, 277, 278

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 204/265, 266, 277, 278

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5,186,805 A (GROSS ET AL) 16 February 1993, col. 2, lines 5-68.	1, 25, 28.
A	US 4,971,669 A (WREDE ET AL) 20 November 1990.	
A	US 5,112,465 A (DANIELSON) 12 May 1992.	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 JANUARY 1997

Date of mailing of the international search report

20 FEB 1997

Name and mailing address of the ISA/US  
Commissioner of Patents and Trademarks  
Box PCT  
Washington, D.C. 20231

Facsimile No. (703) 305-3320

Authorized officer

DONALD R. VALENTINE

Telephone No. (703) 308-3327

---

フロントページの続き

(72)発明者 マクエボイ、ジョン ジェイ。  
アメリカ合衆国 84092 ユタ州 サンデ  
ィー サウス プレイヤー ロード  
11435